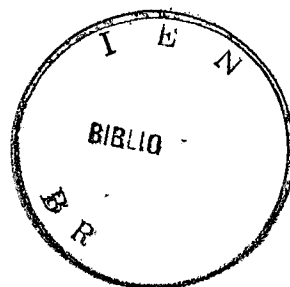
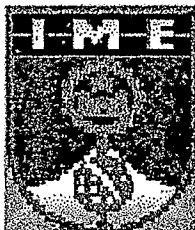


Celive

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
(Real Academia de Artilharia, Fortificação e Desenho, 1792)



TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE DE MODELOS CINÉTICOS PARA A TROCA IÔNICA DE
CLOROCOMPLEXOS DE U(IV) EM RESINAS ANIÔNICAS**

MÁRCIO PAES DE BARROS

T
0507
BARR

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

**ANÁLISE DE MODELOS CINÉTICOS PARA A TROCA IÔNICA DE
CLOROCOMPLEXOS DE U(IV) EM RESINAS ANIÔNICAS**

Por

MÁRCIO PAES DE BARROS

TESE SUBMETIDA
COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM QUÍMICA

Assinatura do Orientador da Tese:

PEDRO PAULO NUNES – Dr. Eng.

Rio de Janeiro/RJ
Maio de 2001

T
0507
BARR

Para Denise, Marcelo e João Pedro.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a sorção de clorocomplexos de U (IV) em resinas aniônicas piridínicas, a uma temperatura de 80°C. A sorção de clorocomplexos de U(IV) é uma etapa fundamental no processo de enriquecimento isotópico de urânio por cromatografia de oxi-redução.

O estudo da sorção foi feito em duas resinas macroporosas e uma resina gel. A sorção de U(IV) nestas resinas foi investigada através do levantamento das isothermas de sorção para concentrações de U(IV) variando de 0,01 mol/l a 0,2 mol/l, e concentração de HCl variando de 1,0 mol/l a 3,5 mol/l. A cinética de sorção dos complexos foi estudada utilizando-se modelo matemático específico para caracterização da etapa determinante do processo: difusão no filme ou difusão na partícula.

Os resultados obtidos mostram que o U(IV), nas condições estudadas não é adsorvido pela resina. É sugerido que os complexos passíveis de serem retidos pelas resinas são o UCl_5^- e o UCl_4 . A análise da etapa determinante dos vários casos estudados mostra que, em muitos casos, prevalece um mecanismo intermediário entre a difusão no filme e a difusão na partícula.

ABSTRACT

In this work, the sorption of uranium complexes by anionic ion exchange resins in HCl solutions was investigated in a temperature of 80°C. The sorption of U(IV) is a key step in the chemical method of uranium isotope enrichment process known as oxi-reduction chromatography.

Two macroporous and one gel-type resin were used in sorption experiments. The sorption isotherms were obtained for U(IV) concentration ranging from 0,01 mol/l to 0,2 mol/l, and HCl concentration ranging from 1,0 mol/l to 3,5 mol/l. Sorption kinetics was investigated using a specific mathematical model and the aim was to determine the rate limiting step of sorption reaction, if film or particle diffusion.

The results show that there is little sorption of U(IV) by the resins in the experimental conditions cited above. It is suggested that only UCl_5^- and UCl_4 are sorbed under these conditions. It was also observed that, in several cases, the rate determining step of sorption process is an intermediate one between film diffusion and particle diffusion.

ÍNDICE GERAL

Página

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO

1.1. Métodos de separação isotópica de urânio

1.1.1. Métodos Físicos

1.1.2. Métodos Químicos

1.2. Revisão bibliográfica

1.2.1. Primeiros modelos difusionais

1.2.2. Modelo “Shell-core”

1.2.3. Modelos de difusão para resinas macroporosas

1.3. Objetivo da Tese

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Considerações gerais

2.2. Síntese das resinas

2.3. Caracterização das resinas

2.3.1. Determinação da porosidade e distribuição de tamanho de poros

2.3.2. Determinação da área específica

2.3.3. Determinação da densidade em solução

2.3.4. Determinação da capacidade em cloreto

2.4. Avaliação morfológica das resinas

- 2.5. Preparo das soluções de UCl_4
- 2.6. Descrição da aparelhagem
- 2.7. Acondicionamento de resinas
- 2.8. Testes para determinação das capacidades em U(IV)
- 2.9. Teste de cinética de troca iônica

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

- 3.1. Caracterização das resinas
- 3.2. Isotermas de sorção de U(IV)
- 3.3. Cinética de troca iônica
 - 3.3.1. Resinas macroporosas
 - 3.3.1.1. Resina 13B
 - 3.3.1.2. Influência conc. de U(IV) e de HCl na cinética de sorção da resina 13B
 - 3.3.1.3. Resina 13C
 - 3.3.1.4. Influência da conc. de U(IV) e de HCl na cinética de sorção da resina 13C
 - 3.3.1.5. Comparação entre as resinas macroporosas
 - 3.3.2. Resina do tipo gel
 - 3.3.2.1. Influência da conc. de U(IV) e HCl na cinética de sorção da resina 13D
 - 3.3.2.2. Comparação das resinas macroporosas e gel

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

BIBLIOGRAFIA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Página

- FIGURA 1.1 : Esquema simplificado do mecanismo de troca isotópica da resina
- FIGURA 1.2 : Esquema simplificado de uma coluna cromatográfica
- FIGURA 2.1 : Descrição da aparelhagem
- FIGURA 3.1 : Gráfico de instrução versus diâmetro de poro para as resinas 13B e 13C
- FIGURA 3.2 : Isotermas de sorção de U(IV) para a resina 13B na temperatura de 80°C
- FIGURA 3.3 : Isotermas de sorção de U(IV) para a resina 13C
- FIGURA 3.4 : Isotermas de sorção de U(IV) para a resina 13D
- FIGURA 3.5 : Distribuição das espécies químicas de U(IV) na banda de adsorção de U
- FIGURA 3.6 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13B, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.
- FIGURA 3.7 : Gráfico de X versus tempo
- FIGURA 3.8 : Cinética de sorção do U(IV) para a resina 13B, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.
- FIGURA 3.9 : Gráfico de X versus tempo
- FIGURA 3.10 : Cinética de sorção do U(IV) para a resina 13B, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.
- FIGURA 3.11 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.12 : Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção,
concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.13 : Influência da concentração de HCl na cinética de sorção de U(IV),
concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.14 : Cinética de sorção do U(IV) para resina 13C, concentração
de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0
mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.15 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.16 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13C, concentração
de U(IV) igual a 0,1 mol/l e concentração de HCl igual a 2,0
mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.17 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.18 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13C, concentração
de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5
mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.19 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.20 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13C, concentração
de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5
mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.21 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.22 : Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do
U(IV), resina 13C, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l,
temperatura de 80°C

- FIGURA 3.23 : Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do U(IV), resina 13C, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C
- FIGURA 3.24 : Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV), concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, temperatura de 80°C
- FIGURA 3.25 : Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV), concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, temperatura de 80°C
- FIGURA 3.26 : Comparação da cinética de sorção de U(IV) para as resinas macroporosas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l e temperatura de 80°C
- FIGURA 3.27 : Comparação da cinética de sorção de U(IV) para as resinas macroporosas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C
- FIGURA 3.28 : Comparação da cinética de sorção de U(IV) para as resinas macroporosas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C
- FIGURA 3.29 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C
- FIGURA 3.30 : Gráfico de X versus tempo
- FIGURA 3.31 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.32 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.33 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.34 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.35 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.36 : Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 5,0 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.37 : Gráfico de X versus tempo

FIGURA 3.38 : Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do U(IV), resina 13D, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.39 : Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do U(IV), resina 13D, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.40 : Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.41 : Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, temperatura de 80°C

FIGURA 3.42 : Comparação da cinética de sorção de U(IV) entre as resinas macroporosas 13B e 13C e a resina gel 13D, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l e temperatura de 80°C

FIGURA 3.43 : Comparação da cinética de sorção de U(IV) entre as resinas macroporosas 13B e 13C e a resina gel 13D, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C

FIGURA 3.44 : Comparação da cinética de sorção de U(IV) entre as resinas macroporosas 13B e 13C e a resina gel 13D, para uma concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1.1 : Principais métodos físicos de separação isotópica

TABELA 3.1 : Características físicas das resinas sintetizadas

TABELA 3.2 : Valores de capacidade em U(IV), expressos em mmols//de
U(IV)/g de resina, para diferentes valores de concentração de
U(IV) em solução, concentração de HCl = 1,0 mol/l e
temperatura de 80°C

TABELA 3.3 : Valores de capacidade em U(IV), expressos em mmols//de
U(IV)/g de resina, para diferentes valores de concentração
de U(IV) em solução, concentração de HCl = 2,0 mol/l,
temperatura de 80°C

TABELA 3.4 : Valores de capacidade em U(IV), expressos em mmols//g
de resina, para diferentes valores de concentração de U(IV)
em solução, concentração de HCl = 3,5 mol/l e temperatura de 80°C

TABELA 3.5 : Percentagem de saturação em U(IV) para várias concentrações
de U(IV) expressas em mol/l, na concentração de HCl de 1,0 mol/l

TABELA 3.6 : Percentagem de saturação em U(IV) para várias concentrações
de U(IV) expressas em mol/l, na concentração de HCl de 2,0 mol/l

TABELA 3.7 : Percentagem de saturação de U(IV) para várias concentrações de
U(IV) expressas em mol/l, na concentração de HCl de 3,5 mol/l

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O assunto da presente Tese de Doutorado envolve o estudo da difusão de clorocomplexos do íon uranoso em resinas trocadoras de íons aniônicas. Como será visto adiante, esse trabalho está diretamente relacionado com a separação dos isótopos ^{235}U e ^{238}U por métodos químicos, mais especificamente com o método de cromatografia de oxi-redução, empregando a reação de troca de elétrons entre dois estados de oxidação diferentes do urânio: o U(IV) e o U(VI).

O crescente desenvolvimento de resinas de troca iônica, com o aparecimento de vários tipos de trocadores com características específicas, permitiu seu uso crescente e diversificado, principalmente em aplicações ambientais e métodos de ultrapurificação⁽¹⁾. Nas aplicações relacionadas ao urânio, a utilização de resinas de troca iônica varia desde processos de separação e purificação desse elemento^(2,3), até processos de separação isotópica.

Muito embora o objetivo desta Tese esteja diretamente voltado para o processo de enriquecimento isotópico, os dados obtidos permitem estudar a cinética e o equilíbrio da troca iônica para clorocomplexos de U(IV) em condições ainda não estudadas pela literatura. Isso se deve ao fato do U(IV) ser instável em soluções aquosas, sendo lentamente oxidado a U(VI), que é o estado de oxidação mais estável desse elemento. Além disso, como será visto posteriormente, nas condições empregadas nesse trabalho, a adsorção de U(IV) é, teoricamente, muito pequena, o que torna tal assunto muito específico.

1.1. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO ISOTÓPICA DO URÂNIO

1.1.1. Métodos Físicos

Os métodos empregados industrialmente na separação dos isótopos de urânio são métodos físicos de separação⁽⁴⁾, onde os isótopos são separados devido a diferença no número de massa entre eles. O conjunto onde o processo de separação ocorre é chamado de elemento de separação e o arranjo em série de vários desses estágios forma uma cascata de separação. A eficiência e economicidade de um processo de separação isotópica é função de vários fatores, como o fator de separação, o consumo de energia, inventário do elemento, além do tempo necessário para se alcançar o equilíbrio. O grau de enriquecimento normalmente empregado em reatores nucleares comerciais refrigerados a água, está na faixa de 2 a 4 % em ^{235}U ⁽⁵⁾. Os principais métodos físicos, com suas características técnicas, acham-se listados na Tabela 1.

TABELA 1. Principais métodos físicos de separação isotópica

MÉTODO	FATOR DE SEPARAÇÃO ELEMENTAR	CONSUMO DE ENERGIA (Kw.h/UTS)
Difusão Gasosa	1,003	2300 – 2500 Kw.h/UTS
Ultracentrifugação	1,2 – 1,5	105 – 400 Kw.h/UTS
Jato Centrífugo	1,015	3300 Kw.h/UTS

onde:

UTS é uma função matemática definida como:

$$\text{UTS} = W.V(x_w) + P.V(x_p) - F.V(x_f);$$

$V(x)$ – função de valor, usada para determinar o trabalho necessário para obter um produto de determinado teor isotópico, a partir de uma concentração isotópica inicial.

A função $V(x)$ é definida como:

$$V(x) = (1-2x) \ln \frac{(1-x)}{x}$$

x – fração molar isotópica;

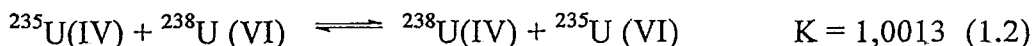
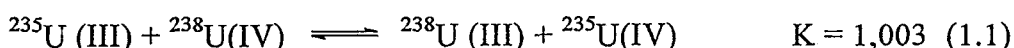
W – massa de material empobrecido;

P – massa do produto;

F – massa inicial de material.

1.1.2. Métodos Químicos

Os métodos químicos de separação isotópica se baseiam nas pequenas diferenças no comportamento químico dos isótopos. No caso de separação isotópica do urânio, os métodos mais promissores envolvem reações de troca de elétrons entre estados de oxidação diferentes:



A primeira reação é utilizada em um processo industrial na França, também conhecido como processo líquido-líquido. Neste processo, os dois estados de oxidação acham-se distribuídos cada um em uma fase: o U (III) presente na fase aquosa entra em contato, em contracorrente, com o U(IV) presente numa fase orgânica⁽⁶⁾. Após o equilíbrio, as frações enriquecidas e empobrecidas no isótopo ^{235}U são coletadas na fase orgânica e na fase aquosa, respectivamente. As desvantagens desse processo são a grande quantidade de urânio necessária para se obter uma quantidade razoável de produto, e a instabilidade química do U(III), que é facilmente

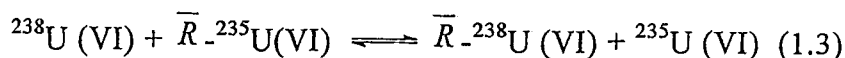
oxidado em solução aquosa⁽⁷⁾. O fator de separação elementar desse processo é 1,003, e seu consumo de energia está na faixa de 600 Kw.h/UTS.

A segunda reação foi estudada principalmente por pesquisadores japoneses, surgindo o processo de cromatografia de oxi-redução⁽⁸⁾. Neste método, um dos estados de oxidação do urânio é retido por uma resina de troca iônica, enquanto o outro estado de oxidação está em solução. Por utilizar uma fase sólida e uma fase líquida no processo, ele é chamado de processo sólido-líquido.

Os primeiros estudos sobre métodos químicos de separação de isótopos de urânio começaram na Segunda Guerra Mundial, no projeto Manhattan⁽⁹⁾, continuando na Universidade de Columbia, onde vários sistemas, envolvendo equilíbrios gás-líquido, líquido-líquido e gás-sólido foram estudados⁽¹⁰⁾. O sistema mais promissor envolvia o equilíbrio entre dois estados de oxidação do urânio diferentes: o íon uranoso (U^{4+}) e o íon uranila (VI) (UO_2^{2+}), em solução de pH igual a 2,0. Neste sistema foi obtido um fator de separação da ordem de 1,001, sendo observado que o isótopo de maior massa atômica, se concentrava no menor estado de oxidação. Entretanto, devido ao baixo valor do fator de separação e ao grande número de operações intermediárias envolvidas, nenhum processo útil de separação foi desenvolvido a partir destes resultados.

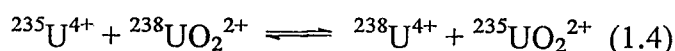
O uso pioneiro de resinas de troca iônica em processos de separação isotópica de urânio, foi realizado por Spedding e Powell⁽¹¹⁾. Esse estudo não utilizava reações de troca isotópica, mas aproveitava a pequena, porém distinta, preferência que um dos isótopos apresentava por uma resina de troca catiônica, quando uma solução entrava em equilíbrio com este material. O isótopo mais leve se concentrava na solução, sendo a reação assim representada:

qual pH?



onde os termos com sobrescrito representam espécies adsorvidas na resina (sofrendo o processo de troca iônica), e os termos sem sobrescrito referem-se a espécies presentes em solução. Essa simbologia será usada em toda esta Tese.

Entretanto, a pesquisa voltada para a reação de troca isotópica entre o U(IV) e o U(VI):



continuou, apesar do longo tempo necessário para se atingir o equilíbrio⁽¹²⁾. Com isso, além dos trabalhos pioneiros de King⁽¹³⁾, Betts⁽¹⁴⁾ e Rona⁽¹⁵⁾ nessa área, surgiram outros trabalhos envolvendo outras condições reacionais, como por exemplo:

- (a) em solventes orgânicos⁽¹⁶⁾;
- (b) em ácido perclórico⁽¹⁷⁾;
- (c) em ácidos orgânicos⁽¹⁸⁾;
- (d) em meio sulfúrico⁽¹⁹⁾;
- (e) em ácido clorídrico concentrado⁽²⁰⁾.

Na década de 70, Shimokawa et alli⁽²¹⁾ conseguiram obter, a partir do urânio natural ($^{235}\text{U} = 0,725 \%$) e utilizando a cromatografia de oxi-redução empregando resina de troca catiônica, um valor de 0,715 % de ^{235}U no produto. Muito embora o valor obtido para a concentração do isótopo 235 fosse menor que o valor da concentração deste isótopo na alimentação, o estudo provou a viabilidade do enriquecimento isotópico de urânio por métodos químicos.

Em 1972, uma companhia japonesa, Asahi Chemical Industry Co, Ltd, concentrou seus esforços em torno de uma pesquisa sistemática na reação de troca isotópica entre os estados de oxidação IV e VI do urânio, permitindo o desenvolvimento da tecnologia de separação isotópica por cromatografia de oxi-redução. O processo desenvolvido e patenteado pela Asahi é baseado na reação de troca de elétrons, segundo a reação descrita pela equação (1.2). Esta reação pode ser escrita em etapas, considerando-se individualmente as reações de oxidação para os isótopos envolvidos (Figura 1.1).

Os pesquisadores da Asahi estudaram inicialmente a cinética da reação de troca isotópica, determinando as condições necessárias para aumentar a velocidade da reação. Paralelamente, foram realizados estudos sobre as condições de transferência de massa do sistema, de maneira a se acelerar o processo de separação. Com isto, foram sintetizadas resinas de troca iônica macroporosas⁽²²⁾ e películas⁽²³⁾, para funcionarem como adsorventes. Com o intuito de acelerar a velocidade da reação de troca isotópica, foram estudados também vários catalisadores, e o efeito da temperatura⁽²⁴⁾. A solução encontrada para a redução da quantidade de urânio empregada, foi a formação de uma banda de adsorção, onde a massa de urânio utilizada no processo permaneceria constante até a retirada do produto. Na formação da banda de adsorção, utilizavam-se módulos de três ou mais colunas de mesmo diâmetro-interno e interligadas em série (Figura 1.2).

O processo de formação da banda de adsorção envolve, inicialmente, a saturação do leito por uma solução de agente oxidante (FeCl_3)⁽²²⁾, a uma concentração e acidez predeterminadas. Após a saturação do leito pela solução de FeCl_3 , o urânio é introduzido no sistema, sob a forma de cloreto uranoso (UCl_4), na mesma acidez da solução do agente oxidante. Com isso, o U(IV) em solução é oxidado pelo Fe (III) retido na resina, segundo a reação:

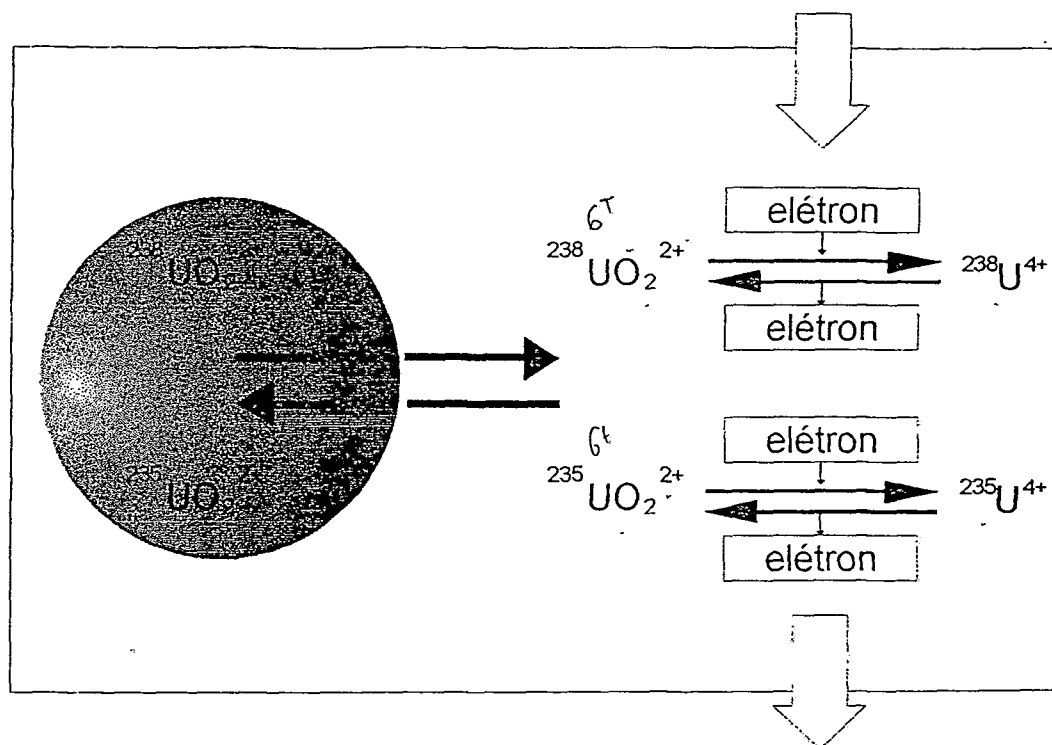
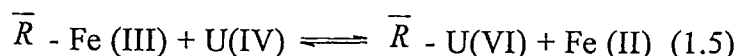


Figura 1.1. Esquema simplificado do mecanismo de troca isotópica



com a conseqüente adsorção pela resina, do U(VI) gerado. Este processo continua até que o tamanho da zona deslocada pelo U(IV) atinja um comprimento razoável, geralmente de 1 a 3 m, dependendo do tamanho da instalação. Em seguida, uma solução do agente redutor, o cloreto titanoso⁽²⁵⁾, é injetado na coluna, com a mesma acidez das soluções anteriores, reduzindo o U(VI) adsorvido na resina:



Dessa seqüência de procedimentos, resulta a formação de uma banda de adsorção contendo o urânio, que percola o sistema de colunas num processo cíclico, enriquecendo em ²³⁵U a parte posterior da banda e empobrecendo a parte dianteira da mesma (Figura 1.2). O enriquecimento ocorre através da realização de sucessivos estágios de separação na zona de adsorção do urânio. O grau de enriquecimento do produto final depende do tamanho da banda e do percurso por ela realizado⁽²⁶⁾.

O processo sofreu consideráveis avanços no estudo da regeneração dos reagentes usados, principalmente na recuperação do agente redutor, visando a diminuir os custos do método. Embora a Asahi tenha começado a operar uma planta piloto de enriquecimento em 1987, o processo não teve boa receptividade comercial, em parte porque outros métodos de separação isotópica já se encontravam consolidados na indústria nuclear.

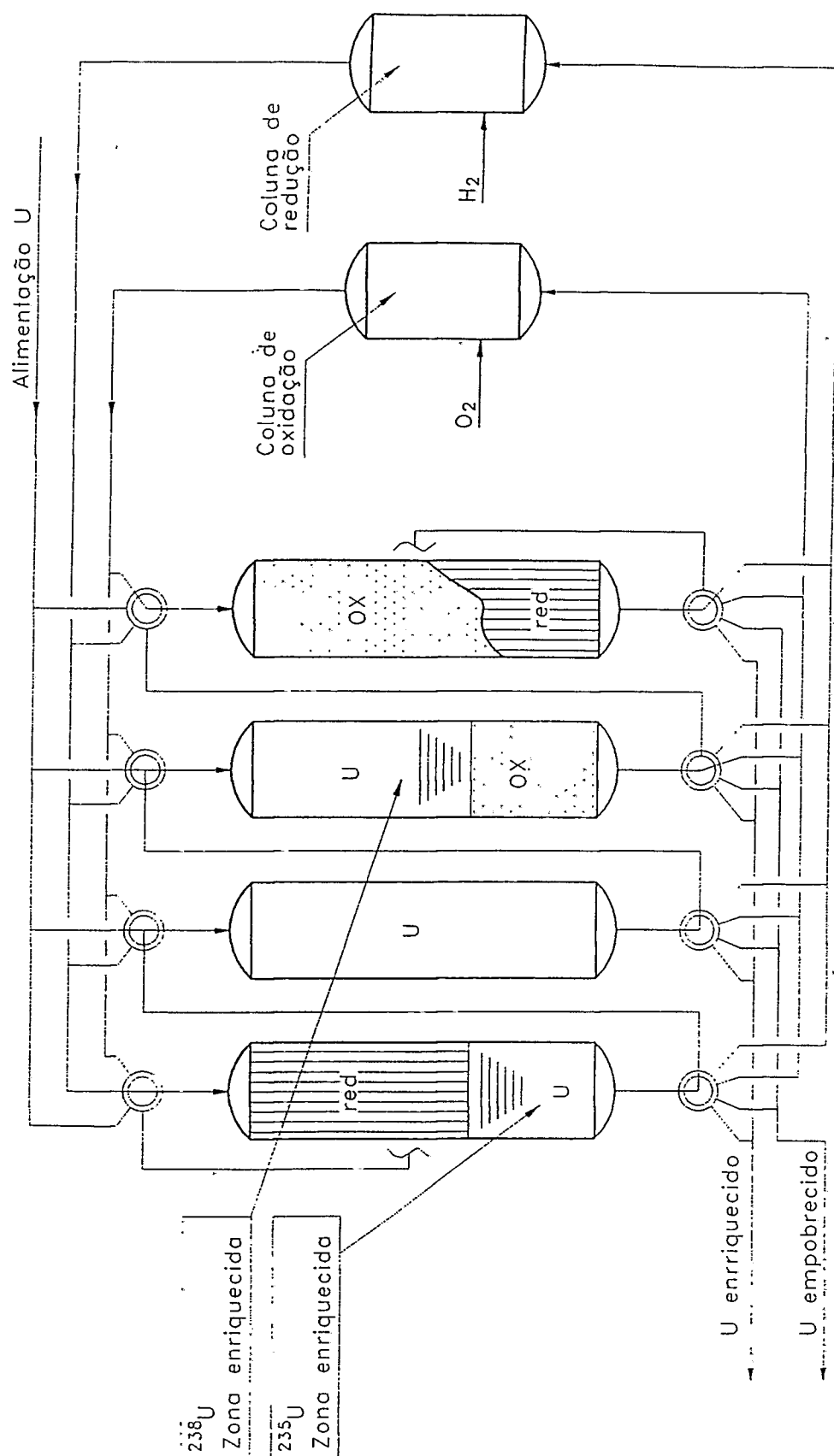


Figura 1.2. Esquema simplificado de uma coluna cromatográfica

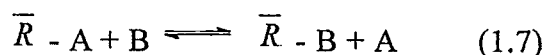
Além disso, devido ao baixo fator de separação elementar e ao grande número de estágios necessários para o enriquecimento, o método de cromatografia de oxi-redução não permite a obtenção de urânio altamente enriquecido⁽²⁷⁾. No entanto, ele pode ser combinado com outros métodos de separação isotópica, como por exemplo a ultracentrifugação, realizando as etapas iniciais do processo de enriquecimento, o que reduziria consideravelmente o número de estágios e centrífugas no processo, diminuindo o custo do processo.

Pelo que foi exposto acima sobre as condições de operação do processo existem duas etapas principais no processo de separação isotópica: a etapa envolvendo a difusão de clorocomplexos de U(IV)/U(VI) na resina, e a etapa envolvendo a reação de troca isotópica. A etapa mais lenta entre as duas, será a etapa limitante do processo. Embora a velocidade de troca isotópica em solução seja lenta a temperatura ambiente, em condições reacionais adequadas (uso de catalisadores específicos), a velocidade da troca isotópica torna-se suficientemente rápida, de modo que a etapa determinante da reação passa a ser a difusão de clorocomplexos de U(IV) na resina⁽²⁸⁾.

Infelizmente, os trabalhos publicados sobre cinética de adsorção do urânio por resina trocadoras se concentram no íon uranila VI, em condições diferentes das empregadas no processo de enriquecimento por cromatografia de oxi-redução⁽²⁹⁻³²⁾. É fundamental portanto, o estudo do processo de troca iônica de clorocomplexos de U^{4+} nas condições de operação do processo, para verificação do modelo difusional a ser aplicado. Por esse motivo será apresentado a seguir um resumo sobre os principais modelos difusionais aplicáveis em resinas de troca iônica.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Basicamente, uma reação de troca iônica pode ser assim representada:



onde A e B são chamado de contra-íons, por apresentarem uma carga oposta a carga do grupamento funcional. Os íons que apresentam o mesmo sinal de carga do grupamento funcional são chamados de co-íons. A estequiometria da reação deve ser obedecida em função da neutralidade de cargas do sistema; por essa razão, a troca iônica é um processo estequiométrico.

Para se obter um processo cromatográfico eficiente, uma das condições básicas é ter uma rápida transferência de massa entre a fase estacionária (resina) e a fase móvel (solução). Outro fator importante está relacionado com o tamanho das pérolas que compõem o leito; elas devem apresentar uma distribuição granulométrica a mais estreita possível, de modo a evitar problemas como alargamento da banda e entupimento das colunas. As pérolas devem ser rígidas e mecanicamente resistentes, de modo a suportar os gradientes de pressão aplicados, além de não permitir grandes variações em suas dimensões (volume), quando a composição da fase móvel for alterada.

As taxas de sorção dos íons em resinas de troca iônica são controladas por difusão, com a etapa limitante sendo a difusão do íon no filme líquido aderente a partícula (difusão no filme), ou a difusão do íon no interior da partícula (difusão na partícula). A difusão de íons em trocadores iônicos é lenta em relação a difusão do mesmo íon em solução, principalmente em trocadores iônicos tipo gel. Tudo indica que o contra-íon se move gradativamente, através de sucessivas reações de troca com

os grupamentos funcionais da resina, indo de uma região de baixa energia potencial para outra, sendo necessária uma certa energia de ativação para esse processo⁽³³⁾.

A difusão em resinas de troca iônica geralmente é tratada com auxílio de duas aproximações⁽³⁴⁾. Numa delas, o meio difusional é tratado como sendo constituído de duas fases: a fase sólida e a fase contendo os poros. Nessa aproximação, a difusão é mais lenta que em sistemas homogêneos que possuam a mesma composição da solução que está no poro. Esse fenômeno é devido ao fato de que apenas uma fração do volume total estar disponível para a difusão (a fase do poro), além do caminho na estrutura ser tortuoso e não reto. A outra aproximação considera a resina como uma fase homogênea, análoga, por exemplo, a uma solução de eletrólitos orgânicos de composição semelhante a da resina. Nessa aproximação, a difusão dos contra-íons também é lenta, porém isso é devido essencialmente ao efeito do “volume excluído”, isto é, a ocupação do volume e da seção reta do poro por íons orgânicos.

Uma maneira comum de se aumentar a velocidade de transferência de massa entre as fases móvel e estacionária, é diminuir as distâncias que os íons devem percorrer para entrar e sair da resina. Desse modo, embora os valores dos coeficientes de difusão dos contra-íons não sejam alterados, as distâncias a serem percorridas são menores e a velocidade da troca se torna mais rápida; isso porém, envolve a utilização de tamanhos de partículas muito pequenos. Resinas convencionais do tipo gel, utilizadas em cromatografia de troca iônica, apresentam diâmetros de partícula em torno de 10 μ m ou menores, chegando até 3 μ m⁽³³⁾. Esse tamanho de partícula torna impraticável sua utilização em colunas na escala industrial, devido ao gradiente de pressão necessário para manter uma vazão

adequada. Outro fator contrário à utilização de resinas tipo gel está relacionado com as variações no volume da resina, devido a mudanças na composição da fase líquida. Esse problema pode ser contornado, aumentando-se o grau de ligações cruzadas na resina. Normalmente, um grau de cruzamento de 8%, é o valor mínimo aceitável para operação em colunas pressurizadas.


Outra alternativa interessante para o aumento da transferência de massa do sistema é a utilização de trocadores iônicos macroporosos. Os trocadores iônicos tipo gel são essencialmente géis homogêneos com ligações cruzadas, onde o tamanho do poro é delimitado pela distância entre as cadeias poliméricas. A estrutura interna das resinas de troca macroporosas, por outro lado, é completamente heterogênea, consistindo, normalmente, num aglomerado de microesferas empacotadas aleatoriamente⁽³⁵⁾. Entre essas microesferas estão os poros, que podem alcançar até 500 nm de diâmetro. Normalmente, os trocadores iônicos macroporosos são preparados pelo processo de polimerização em suspensão, o que resulta em microgeis de estrutura perfeitamente esférica⁽³⁶⁾. O tamanho dos microgéis, onde estão contidos os grupamentos funcionais do trocador, é bem pequeno, menor que 10^{-4} mm⁽³⁷⁾.

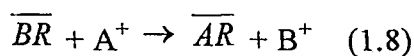
$$10^{-1} \text{ nm}$$

1.2.1. Primeiros modelos difusionais

Classicamente, em matrizes poliméricas, o processo de troca iônica numa solução com boa agitação de um contra-íon A presente na resina, por outro contra-íon B presente em solução, pode ser descrito em três etapas⁽³⁸⁾:

- 1) transferência de B do interior da solução para as vizinhanças da resina. Em sistemas com boa agitação, essa transferência é por transporte convectivo, sendo muito rápida e, normalmente, não é a etapa determinante da troca iônica;
- 2) transporte de contra-íons pelo filme de Nerst que recobre a superfície da partícula;
- 3) interdifusão dos contra-íons pelo interior da resina até o estabelecimento do equilíbrio.

Boyd et al.⁽⁶³⁹⁾ foram os primeiros pesquisadores a aplicar o conceito de  filme idealizado por Nerst, em trocadores orgânicos. Embora o filme não possua realidade física, sendo apenas uma aproximação utilizada para explicar um fenômeno, o modelo matemático desenvolvido por Boyd considera os valores dos coeficientes de difusão entre as espécies trocadoras (A e B) aproximadamente iguais e constantes durante todo o processo de troca iônica. Como veremos posteriormente, isso somente ocorre para íons iguais do mesmo elemento (troca isotópica), ou no caso de sorção de espécies sem carga elétrica, como por exemplo complexos neutros ou não eletrólitos^(34a). O tratamento matemático considera ainda constante o valor do coeficiente de distribuição (k) da espécie adsorvida, o que somente é válido quando a concentração em solução do íon a ser adsorvido é muito pequena. O tratamento de Boyd considera uma reação geral de troca entre dois cátions:



e aplica algumas equações diferenciais específicas para descrição de cada tipo de processo difusional (em filme ou na partícula). No caso da etapa limitante da troca iônica ser a difusão no filme, a relação final encontrada foi:

$$\ln(1 - F) = -k_1 t \quad (1.9)$$

onde F é o grau de saturação fracional da resina em relação a determinado componente e t é o tempo. O grau de saturação fracional para um íon genérico A num tempo t é expresso pelo quociente entre a capacidade da resina (para o íon A) num tempo t qualquer, e a capacidade total do íon A na resina (capacidade da resina para o íon A), isto é, $F = \overline{C}_A(t) / \overline{C}_A(\infty)$. A condição de contorno empregada para obtenção de soluções analíticas do modelo matemático impõe um valor constante para a concentração da solução em contato com a resina (condição de volume de solução infinito) durante o processo de troca iônica. Essa condição é alcançada quando uma solução de composição constante passa continuamente sobre uma camada de resina (método “shallow bed”) ou, nos processos em batelada, quando o volume da solução é tão grande que o valor do produto $\overline{C} \overline{V}$ é bem maior que CV .

No caso da etapa determinante ser a difusão na partícula, embora as equações diferenciais empregadas nesse caso sejam diferentes das aplicadas no caso da difusão no filme, a condição de contorno descrita acima se aplica, obtendo-se a relação:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp - \left(\frac{\overline{D}_i}{r_o^2} t \pi^2 n^2 \right); \quad (1.10)$$

onde D_i é o coeficiente de interdifusão da espécie i , t é o tempo e o somatório se faz sobre todas as n esferas de resina. Boyd não conseguiu soluções analíticas para essa equação, obtendo apenas uma solução gráfica relacionando os valores de F com uma função matemática Bt . De posse do valor de Bt encontrado a partir do valor experimental de F , plota-se um gráfico Bt versus tempo. Se a curva apresentar uma relação linear, isso indicará que a etapa determinante é a difusão na partícula. O tratamento matemático de Boyd é importante pelas suas condições de aplicação

(simplificações) que permitem tratar casos tanto de sorção de espécies neutras (que apresentam coeficiente de difusão constante), como para espécies monocarregadas que estejam presentes em solução numa concentração muito pequena. Por essas simplificações ele é o modelo matemático mais adotado para distinguir a etapa determinante na cinética de sorção dos íons.

Rigorosamente porém a equação (1.10) só é válida no caso de coeficientes de difusão das espécies trocadoras serem iguais^(34a). Esta condição é facilmente obtida em reações de troca isotópica, pois neste caso, como as espécies são quimicamente iguais, seus coeficientes de difusão também o são. Deve-se ressaltar aqui que, em processos de sorção de não eletrólitos ou de complexos neutros, o coeficiente de difusão também é considerado constante^(34a). Quando o coeficiente de difusão é constante, o grau de conversão depende apenas do parâmetro $\overline{D}t/r_0^2$, e o valor de $t^{1/2}$ é obtido pela relação:

$$t_{1/2} = 0,03 r_0^2 / \overline{D}; \quad (1.11)$$

onde r_0 é o diâmetro da partícula.

No caso da difusão em filme ser a etapa determinante no caso da troca isotópica, a relação encontrada é:

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{3DCt}{r_0\delta\overline{C}}\right); \quad (1.12)$$

onde D é o coeficiente de difusão, C a concentração total de contra-íons em na solução, t é o tempo, r_0 é o diâmetro da resina, δ é o valor da largura do filme e \overline{C} a concentração total de contra-íons na resina.

O valor da meia vida é dado por:

$$t_{1/2} = 0,23 \frac{r_0 \delta \bar{C}}{DC} \quad (1.13)$$

É interessante ressaltar que, quando a cinética de troca iônica é controlada pela difusão na partícula, a concentração de eletrólitos no filme permanece constante, porém, a concentração no interior da partícula não é uniforme, apresentando gradientes de concentração a medida que se aproxima o centro da mesma^(34a). O fluxo de troca é aproximadamente proporcional a concentração de cargas fixas na resina e ao coeficiente de interdifusão no interior da resina e inversamente proporcional ao raio da partícula.

Conseqüentemente, o fluxo é independente da largura do filme, da concentração da solução e dos coeficientes de difusão no filme^(34a).

No caso da etapa determinante da reação de troca iônica ser a difusão no filme, o fluxo das espécies é proporcional a concentração da solução e ao coeficiente de interdifusão no filme, e inversamente proporcional a largura do filme. Além disso, a cinética de troca iônica independe da concentração de grupamentos funcionais na resina, do coeficiente de interdifusão na partícula e do raio da partícula^(34a).

Deve-se ressaltar que todos os fatores que aumentem a velocidade de interdifusão dos íons na partícula e reduzam a velocidade no filme, irão caracterizar a difusão no filme como etapa determinante, uma vez que o processo mais lento é a etapa determinante em qualquer reação química. Por essa razão, a difusão no filme deve prevalecer em sistemas onde os trocadores iônicos possuam alto valor de capacidade, baixo grau de ligações cruzadas, pequeno tamanho de partícula, e em soluções diluídas e com agitação ineficiente^(34a).

Se o processo de troca iônica envolver íons de coeficientes de difusão diferentes (a grande maioria dos casos), ocorre um acoplamento elétrico dos fluxos iônicos na resina. Considerando a troca iônica entre um íon A preso a resina e um íon B em solução, o fluxo de íons A e B, pode ser representado pela igualdade:

$$\Delta m_A = - \Delta m_B \quad (1.14)$$

em consequência do princípio da eletroneutralidade. Nesta relação, Δm_i representa a variação de equivalentes do íon i. A condição descrita por essa relação só não será obedecida se houver outras interações diferentes das interações iônicas, como por exemplo na sorção de certos solutos orgânicos⁽⁴⁰⁾.

No processo de troca iônica, quando íons de coeficientes de difusão diferentes estão envolvidos, existe um campo elétrico acoplado a transferência de carga. O íon de maior coeficiente de difusão difunde a uma velocidade maior, criando um desequilíbrio entre as cargas do sistema. Esse desequilíbrio gera uma diferença de potencial elétrico, criando um campo elétrico que tende a restaurar a neutralidade e, em consequência, o íon de menor coeficiente de difusão é acelerado pelo campo elétrico e o íon de maior coeficiente de difusão é retardado pela ação do campo. Em consequência, embora os fluxos dos contra-íons sejam equivalentes, os fluxos difusionais não o são.

As considerações acima mostram claramente que, para uma descrição quantitativa do processo de troca iônica entre espécies diferentes, o efeito do campo elétrico deve ser considerado⁽⁴¹⁾. Matematicamente, isso é obtido através da equação de Nerst-Planck:

$$J_i = J_i(\text{dif}) + J_i(\text{elet}) = D_i \left(\text{grad} C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \text{grad} \tau \right) \quad (1.15)$$

onde: J_i – fluxo da espécie i ;

C_i - concentração da espécie i em solução;

z_i - carga da espécie i ;

F - constante de Faraday;

R - constante dos gases;

T - temperatura absoluta;

τ - campo elétrico.

Portanto, a solução matemática da cinética de troca iônica no caso de contra-íons diferentes, envolve um conjunto de equações de Nerst-Planck descrevendo cada espécie individualmente. A resolução dessas equações se faz através de simplificações matemáticas.

No caso da etapa limitante do processo de troca ser a difusão na partícula, e considerando apenas duas espécies A e B, o fluxo de A é descrito por⁽³⁴⁾:

$$J_A = - \left[\frac{\overline{D_A D_B} (z_A^2 \overline{C_A} + z_B^2 \overline{C_B})}{z_A^2 \overline{C_A} \overline{D_A} + z_B^2 \overline{C_B} \overline{D_B}} \right] \text{grad } \overline{C_A} \quad (1.16)$$

Essa equação, combinada com as equações de balanço do sistema, leva a uma equação diferencial da forma:

$$\frac{\partial \overline{C_A}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \overline{D_{AB}} \frac{\partial \overline{C_A}}{\partial r} \right) \quad (1.17)$$

onde os coeficientes de difusão individuais estão relacionados através da equação:

$$\overline{D_{AB}} = \frac{\overline{D_A D_B} (z_A^2 \overline{C_A} + z_B^2 \overline{C_B})}{z_A^2 \overline{C_A} \overline{D_A} + z_B^2 \overline{C_B} \overline{D_B}} \quad (1.18)$$

É interessante ressaltar que o valor do coeficiente de interdifusão não é constante, mas depende dos valores das concentrações relativas de A e B na resina, que variam durante o processo de troca. O íon presente em menor concentração tem maior efeito na velocidade de interdifusão, pois se \overline{C}_A for bem menor que \overline{C}_B , \overline{D}_{AB} fica aproximadamente igual a \overline{D}_A ; se \overline{C}_B for bem menor que \overline{C}_A , \overline{D}_{AB} é aproximadamente igual a \overline{D}_B . A equação (1.17) é uma equação não linear e só pode ser resolvida analiticamente através de aproximações^(34a).

No caso da difusão em filme ser a etapa limitante do processo de troca, as mesmas simplificações adotadas no caso da troca isotópica são empregadas, ou seja, a difusão no filme é tratada como um processo unidimensional e quase estacionário. Além disso, o filme se diferencia do interior da resina, pois no filme tanto contra-íons como co-íons estão presentes na mesma concentração. No interior da partícula isto não ocorre, pois o efeito Donnan exclui os co-íons do interior da mesma. Deve-se considerar também o efeito da seletividade da resina por determinado contra-íon, pois o filme deve, teoricamente, conter todos os contra-íons. Soluções analíticas rigorosas que descrevem a difusão no filme nos processos de troca iônica só foram encontradas apenas para dois casos. O primeiro deles permite diferentes mobilidades para os íons, porém é restrito a íons com a mesma carga, trocadores iônicos sem seletividade sobre os íons e condição de volume de solução infinito.

A outra solução encontrada é válida apenas para contra-íons de igual mobilidade, embora considere o efeito da seletividade e a condição de volume infinito de solução.

Essas condições são difíceis de serem conseguidas na prática, de modo que as equações geralmente aplicadas a cinética de troca iônica são casos limites de leis estabelecidas em condições ideais. Embora os modelos utilizando a equação de Nerst-Planck possuam suas limitações⁽⁴²⁾, essa equação é o ponto de partida para muitas soluções e aproximações e vários trabalhos tem sido publicados no estudo da cinética de troca iônica⁽⁴³⁻⁴⁶⁾.

1.2.2. Modelo “Shell-Core”

Embora o processo de troca iônica envolva apenas troca de íons, não envolvendo normalmente uma reação química, existem casos em que o contra-íon é consumido numa reação química, como por exemplo em reações de neutralização, complexação ou associação. Helfferich⁽⁴⁷⁾ estudou o comportamento teórico de quatro grupos de reações, por ele classificadas em:

- reações do tipo I: reações nas quais o contra-íon liberado pelo trocador iônico são consumidos por reações com co-íons provenientes da solução;
- reações do tipo II: reações nas quais os contra-íons provenientes da solução são consumidos por reações com grupamentos iônicos fixos;
- reações do tipo III: reações nas quais os grupamentos funcionais dos trocadores são ionizados por reações com co-íons provenientes da solução;
- reações do tipo IV: reações nas quais os grupamentos funcionais dos trocadores são convertidos de uma forma não ionizável para outra.

Helfferich obteve soluções analíticas nos casos de difusão no filme e na partícula para todos os tipos de reação, com exceção do tipo III. Ele propôs que, nesses tipos de reações, haveria a possibilidade de existir uma fronteira nítida na resina, diferenciando a camada que já tinha reagido, do núcleo onde ainda não havia ocorrido a reação. Por essa razão, o modelo recebeu a denominação de “shell-core” ou “camada-núcleo”.

Posteriormente, a existência de tal fronteira foi visualizada em várias reações⁽⁴⁸⁻⁴⁹⁾. Geralmente, a equação aplicada no caso em que o íon adsorvido é consumido por uma reação irreversível, ou por um equilíbrio químico extremamente favorável, é dada por⁽⁵⁰⁾:

$$\left[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)\right] = \frac{6\overline{C}_0\overline{D}}{r_0^2 C_t} t \quad (1.19)$$

onde: \overline{D} é o coeficiente de difusão da substância adsorvida, C_0 é a concentração na superfície da resina, da substância a ser adsorvida (igual a concentração externa) e C_t é a capacidade da resina. É importante ressaltar que a equação acima é válida para difusão intrapartícula, não sendo considerado o caso da difusão no filme. Uma relação linear entre $\left[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)\right]$ e t , indica uma reação química entre contra-íon e as espécies presentes na resina.

Existem ainda outros modelos que se aplicam as reações descritas acima^(51,52), mas não serão discutidas aqui por não apresentarem relação com o assunto desta Tese.

1.2.3. Modelos de difusão para resinas macroporosas

As resinas macroporosas, como já foi citado, são, na verdade, sólidos bidispersos. As resinas tipo gel, por outro lado, são constituídas por uma fase homogênea, com uma intrincada rede de microporos.

As resinas macroporosas utilizadas industrialmente podem ser classificadas em dois tipos: macroreticulares, que, como já vimos são um aglomerado de microesferas, e as que não possuem microesferas no seu interior, apresentando uma estrutura fibrosa e muito complicada e são consideradas, na realidade, como partículas do tipo gel com macroporos.

Um dos primeiros estudos a considerar a difusão em sistemas bidispersos macroreticulares⁽⁵³⁾ considerava que a difusão de um gás ocorria simultaneamente no poro e na fase sólida (modelo de difusão em paralelo). Tal conceito foi estendido posteriormente, principalmente por Yoshida et al⁽⁵⁴⁾, para o estudo da difusão de íons (troca isotópica) em resinas do tipo macroreticular e gel com macroporos. É importante ressaltar que o modelo matemático utilizado não considerava a difusão no filme, e estudava apenas o processo difusional no interior da partícula.

O modelo toma como premissa inicial o fato da difusão no microgel ser muito mais rápida que a difusão no poro, pois o diâmetro da microesfera é muito menor que o diâmetro da partícula. Além disso, considera que os íons presentes na fase sólida e no macroporo difundem no processo de adsorção em paralelo, e um equilíbrio local existe entre a concentração na fase sólida e no macroporo. Com essas condições, o coeficiente de difusão efetivo do íon numa resina macroporosa seria a soma do coeficiente de difusão no gel, mais o valor do coeficiente de difusão no macroporo, ou seja, $\overline{D} = \overline{D}_g + \overline{D}_p$. O trabalho apresenta várias equações que tentam

descrever quantitativamente a difusão na partícula; um parâmetro importante que aparece nessas equações é o volume de vazio (porosidade) do grão. A difusão no poro é função da concentração da solução externa, e na resina tipo gel com macroporos, a difusão no poro é considerada insignificante, praticamente todo o processo de difusão ocorre no gel.

Embora esse tratamento leve a soluções analíticas, ele não é muito aceito em função da sua hipótese inicial supor que a difusão na resina ocorre através de um processo em paralelo. A teoria atual pressupõe o processo de difusão dos contra-íons em duas etapas, uma envolvendo a difusão no poro, seguida da difusão no microgel⁽⁴²⁾.

Por essas restrições, esse modelo, embora tenha sido estendido para reações de troca iônica entre íons diferentes⁽⁵⁵⁾, tem sido criticado⁽⁴²⁾. Existem ainda outros modelos^(56,57), no qual a difusão nos macroporos precede a difusão nas microesferas. Nesse modelo seqüencial, a etapa limitante da reação é a etapa mais lenta, porém o modelo envolve condições de aplicação nem sempre possíveis, pois depende do tipo de resina macroporosa empregada ou seja, da sua microestrutura.

1.3. OBJETIVO DA TESE

O objetivo desta Tese de Doutorado é o estudo da cinética de troca iônica de clorocomplexos de U^{4+} em resinas. A relevância deste estudo para a compreensão do processo de enriquecimento por cromatografia de oxi-redução já foi descrita anteriormente nas páginas deste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A parte experimental deste trabalho consistiu basicamente na determinação da medida da capacidade de adsorção do íon uranoso, a partir de determinadas resinas sintetizadas com esta finalidade. Paralelamente a execução destes testes, foram também realizados alguns ensaios para a caracterização das resinas utilizadas.

Foram utilizados os seguintes reagentes químicos no preparo e na dosagem das soluções empregadas nesta tese:

- Ácido clorídrico;
- Peróxido de hidrogênio;
- Ácido dietilenopentaacético.

Todos os reagentes apresentavam grau analítico de pureza (P.A.), e o óxido de urânio empregado (U_3O_8) apresentava grau de pureza nuclear. A água utilizada no preparo das soluções era previamente destilada e posteriormente deionizada.

Para dosagem das soluções foram utilizados os seguintes instrumentos:

- espectrofotômetro digital Micronal, faixa ultravioleta-visível, modelo B 342 II;

- potenciômetro Metrohm Herisau modelo E 536.

A caracterização das resinas quanto a porosidade e área específica foi feita através dos seguintes aparelhos:

- porosímetro de mercúrio Micromeritics Auto Pore II 9200;
- medidor de área superficial Micromeritics, modelo 2200

2.2. SÍNTESE DAS RESINAS

Para a realização desta Tese, a pedido do autor, foram sintetizadas três resinas no Instituto de Macromoléculas da UFRJ, com base no sistema divinilbenzeno/estireno/2-vinilpiridina. O método de síntese utilizado foi a polimerização em suspensão. Duas destas resinas foram preparadas de modo a se obter um produto final com características macroporosas, com a mesma faixa de diâmetro de poro, porém apresentando valores de capacidade em cloreto diferentes.

A outra resina foi sintetizada de modo a se obter um produto com características do tipo gel. A razão da escolha de resinas piridínicas está na sua alta estabilidade química e relativa seletividade para elementos actinídeos⁽⁵⁵⁾, além da citação específica em patentes para o caso em estudo⁽⁵⁶⁾.

Após a síntese, as resinas recebidas foram purificadas com metanol, e peneiradas mecanicamente, sendo escolhida para a realização dos testes a faixa de 50-80 mesh Tyler.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

As resinas foram caracterizadas quanto a sua capacidade em cloreto, densidade em solução, porosidade (volume de poros e distribuição de tamanho de poros) e área específica, por métodos de caracterização descritos a seguir. Foram realizados também testes específicos para verificar o aspecto morfológico das mesmas.

2.3.1. Determinação da porosidade e distribuição de tamanho de poros

O volume de poros e a distribuição do tamanho de poros das resinas foram determinados por porosimetria de mercúrio, no aparelho citado no item 2.1. O método se baseia no fenômeno de capilaridade, no qual a ascensão de um líquido num capilar é função da tensão superficial do líquido. Para líquidos que não molham, como o Hg, o ângulo de contato entre o líquido e as paredes do capilar é maior que 90° , sendo necessário a aplicação de pressões elevadas para que o Hg penetre no poro. O método emprega a equação de Washburn⁽⁵⁷⁾:

$$\Delta p r = 2\gamma \cos\theta \quad (2.1)$$

para determinação do volume de Hg que penetra no poro. Nesta equação, Δp representa a diferença de pressão necessária para que o líquido penetre no poro, θ é o ângulo de contato e γ é a tensão superficial do líquido. Como o volume de Hg que entra nos poros é proporcional á pressão aplicada, relaciona-se este volume com a pressão aplicada ou, mais freqüentemente, com o raio do poro. A partir destes dados

é possível obter-se uma curva relacionando o volume de poros com o diâmetro dos mesmos e, conseqüentemente, a distribuição do tamanho dos poros.

2.3.2. Determinação da área específica

A determinação da área específica foi feita através da adsorção de nitrogênio a diversas pressões, através de medidor de área específica, conforme especificado no item 2.1. Neste método determina-se, a partir das isotermas de adsorção, a quantidade de nitrogênio necessária para a formação de uma monocamada em toda a superfície do material. A quantidade de gás adsorvido é função da pressão relativa P/P_0 , onde P é a pressão de equilíbrio do nitrogênio durante a adsorção, e P_0 a pressão de vapor correspondente a saturação do nitrogênio. O cálculo da área específica foi determinado através da equação de Brunauer, Emmett e Teller⁽⁵⁸⁾.

2.3.3. Determinação da densidade em solução

O método para determinação da densidade em solução consistiu na medida da variação do volume de líquido numa proveta graduada em função de determinada quantidade de resina previamente adicionada⁽⁵⁹⁾.

Inicialmente, uma determinada quantidade de resina é equilibrada com um determinado volume de HCl 3,5 mol/l para garantir a protonação dos grupamentos ativos. Posteriormente, a resina é seca em estufa a uma temperatura de 80°C por 36 horas, pesada e introduzida numa proveta graduada em intervalos de 0,1 ml. Em

seguida, adiciona-se um determinado volume (V_i) de uma solução de HCl 3,5 mol/l a proveta contendo a resina. Após seis horas de contato, mede-se o volume total (V_f) do sistema líquido + resina. A densidade é obtida dividindo-se o valor da massa de resina adicionada a proveta, pelo volume deslocado pela resina ($V_f - V_i$). O valor final obtido é uma média de três determinações.

2.3.4. Determinação da capacidade em cloreto

A determinação da capacidade em cloreto foi realizada segundo procedimento específico da literatura^(34b). Uma determinada massa de resina é pesada, e introduzida numa coluna de vidro, onde ela é tratada com uma solução de HCl 2,0 mol/l até a saturação completa da mesma. Em seguida, a resina é lavada com etanol e água, para remoção de HCl sorvido até a remoção do mesmo. Posteriormente, a resina é tratada com um volume conhecido de uma solução de NaOH 0,1 N, lavada com um volume de água equivalente a dois volumes de leite, e o efluente recolhido e dosado com uma solução 0,1 N de HCl, obtendo-se o número de milimoles de HCl adsorvidos. A capacidade em cloreto é calculada dividindo-se este valor pela massa de resina contida na coluna.

2.4. AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS RESINAS

Para completar a caracterização das resinas, a morfologia das resinas foi avaliada através de microscopia ótica. As resinas tipo gel, por apresentarem uma

estrutura homogênea são transparentes, enquanto as resinas classificadas como macroporosas são opacas, devido a heterogeneidade da sua estrutura. A avaliação consistiu basicamente na inspeção visual das resinas num aumento de 300 vezes, para a verificação do grau de opacidade das mesmas.

2.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE UCl_4

As soluções de UCl_4 foram preparadas a partir da dissolução do U_3O_8 em HCl concentrado, com posterior redução eletrolítica em célula com membrana catiônica, utilizando catodo de grafite e ânodo de chumbo⁽⁶⁰⁾. A concentração em U(IV) das soluções foi determinada por espectrofotometria visível pela leitura direta da absorbância num comprimento de onda de 650 nm⁽⁶¹⁾. O cálculo da acidez livre foi feito potenciométricamente, pela dosagem com NaOH padrão, após complexação do U(IV) com ácido dietilenopentaacético (DTPA)⁽⁶²⁾.

A dosagem das soluções de U (VI) obtidas a partir da oxidação das soluções de U(IV), foi feita espectrofotometricamente, num comprimento de onda de 390 nm, após complexação do íon uranila (VI) com peróxido de hidrogênio a 3%⁽²⁵⁾.

2.6. DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM

A aparelhagem empregada nesta Tese está descrita na Figura 2.1. Ela consiste basicamente em duas colunas de vidro, interligadas e encamisadas para permitir a circulação do líquido de aquecimento, proveniente de um termocirculador

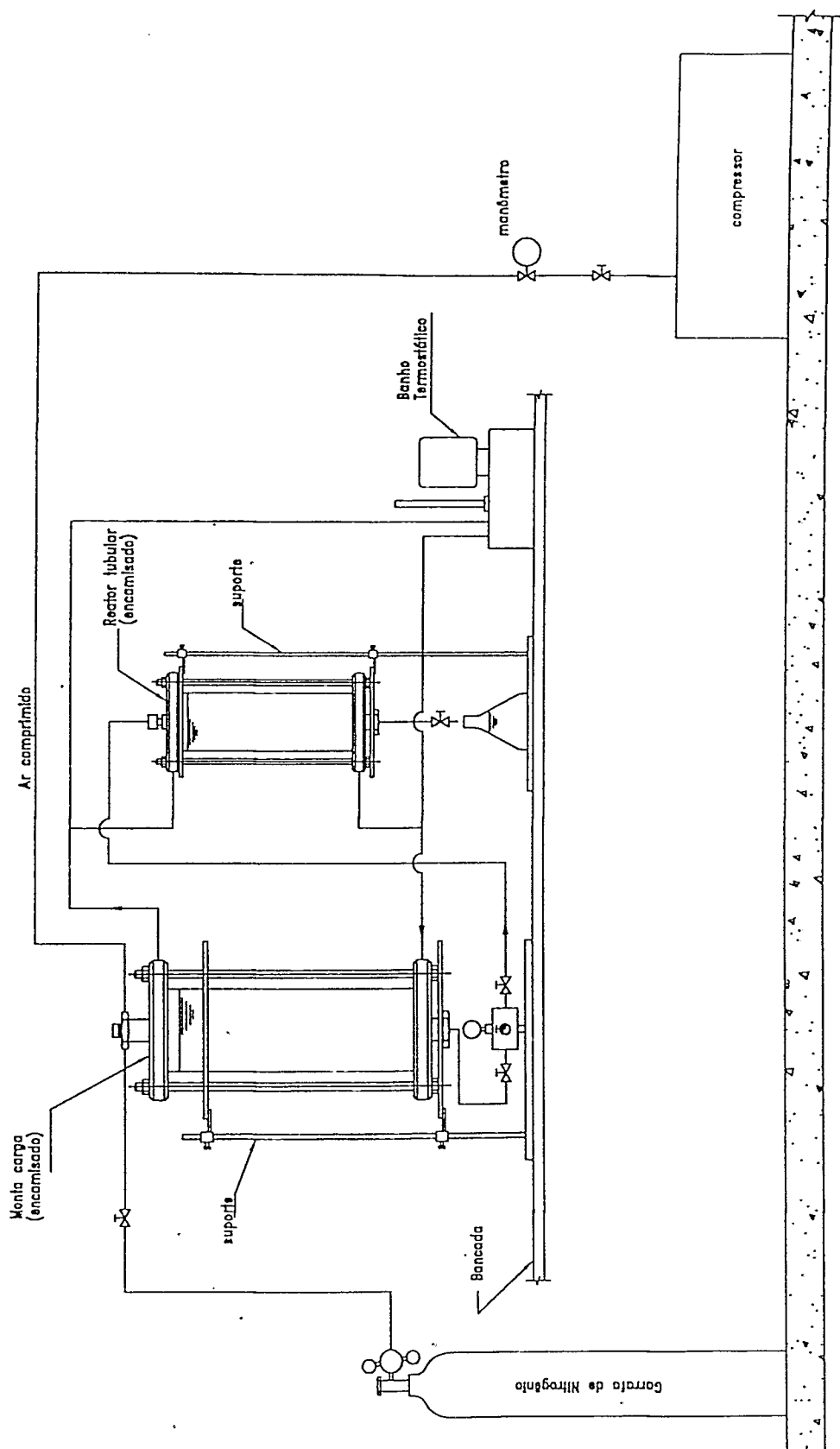


Figura 2.1. Descrição da aparelhagem

que mantém o sistema em equilíbrio térmico. A coluna maior, de 2,0 cm de diâmetro interno e 40 cm de altura, foi utilizada como vaso de alimentação do reator, onde a solução de U(IV) a ser injetada no reator, era previamente aquecida, antes de ser transferida para o vaso reacional. A coluna menor, de 1,0 cm de diâmetro interno e 4 cm de altura funcionou como reator, onde a resina ficava acondicionada durante a realização dos testes.

O fato das colunas serem encamisadas e ligadas ao mesmo termocirculador permitiu que as mesmas entrassem em equilíbrio térmico simultaneamente. Deve-se ressaltar que, em todos os experimentos, foi estabelecido primeiramente um equilíbrio térmico entre a solução de alimentação e o leito da resina contida no reator. Todas as experiências foram realizadas em atmosfera inerte, a uma pressão de nitrogênio de 4,0 atm, para evitar a oxidação do U(IV), e na temperatura de 80°C.

2.7. ACONDICIONAMENTO DE RESINAS

O método de condicionamento e purificação consistiu no tratamento alternado com soluções de NaOH e HCl 0,1 mol/l, com lavagem com água entre os ciclos ácido-base e, ocasionalmente, lavagem com etanol, para remoção de impurezas remanescentes. O leito foi considerado acondicionado quando sua altura não mais variou com a sucessão de ciclos (normalmente três ciclos), sendo então finalmente acondicionada com HCl na concentração de 3,5 mol/l.

Para a determinação das capacidades foi utilizado um leito de resina com cerca de 3 cm de altura e, para os testes cinéticos, um leito cuja altura variava entre 0,5 e 1,0 cm. A razão da diferença no tamanho do leito está relacionada com as

condições de aplicação dos métodos matemáticos utilizados nesta tese. Como será visto adiante, nos testes de cinética de troca iônica, a altura do leito deve ser minimizada de modo a se diminuir os efeitos hidrodinâmicos da parede do reator, para que não existam gradientes de concentração. Nos testes relativos a determinação das capacidades, esse problema é minimizado, pois a solução permanece um longo tempo em contato com o leito, além do fato do volume da solução empregado nestes testes ser muito grande. É importante ressaltar que as equações relacionando a cinética de troca iônica no caso de um leito fixo são bastante complexas, exigindo um tratamento matemático difícil, pois normalmente os processos de troca iônica não operam em equilíbrio termodinâmico.

2.8. TESTES PARA DETERMINAÇÃO DAS CAPACIDADES EM U(IV)

Os testes para determinação das capacidades em U(IV) envolveram as seguintes etapas^(34b):

- 1) lavagem do leito com solução de HCl de concentração igual a da solução de U(IV);
- 2) adição da solução de U(IV), numa vazão de 60 ml/h até que a concentração do efluente fosse igual a concentração do influente;
- 3) secagem do leito com ar durante 4 minutos;
- 4) eluição dos íons retidos, dosagem do eluído e determinação do número de milimoles retidos pelo leito.

As determinações foram feitas para soluções de U(IV) nas concentrações de 0,01 mol/l, 0,05 mol/l, 0,1 mol/l e 0,2 mol/l, numa acidez de 2,0 e 3,5 mol/l em HCl, a uma temperatura de 80°C. Os íons retidos foram eluídos sempre a temperatura ambiente (25°C), com solução de HCl 0,1 mol/l. Após a eluição do urânio retido, a solução era oxidada a U(VI) com peróxido de hidrogênio e posteriormente dosada, conforme método descrito anteriormente no item 2.4.1. O número de milimoles retidos por grama foi obtido dividindo-se o número de milimoles de U(IV) adsorvidos pelo peso da resina seca contida no reator. Todos os resultados envolvem a média de, no mínimo três determinações. A concentração de U(IV) na resina foi obtida dividindo-se o número de milimoles de U(IV) adsorvidos por grama de resina pelo valor do volume da resina em 1 grama da mesma.

2.9. TESTES DE CINÉTICA DE TROCA IÔNICA

Dois métodos experimentais, que satisfazem as condições de contorno das equações descritas no item 1.2 são utilizados para determinação da cinética de troca iônica. A escolha de um método ou outro depende das condições de operação. O primeiro é o chamado teste de batelada onde uma quantidade de resina entra em contato com determinado volume de solução, durante certo intervalo de tempo. A agitação é feita mecanicamente, através de agitadores ou “shakers”. O outro método utilizado é o chamado método do “leito raso” (“shallow bed”), onde uma pequena quantidade de resina é colocada num filtro e a solução de interesse é continuamente percolada através do material⁽³⁴⁾. Nesse trabalho, devido as dificuldades experimentais pelo fato dos testes serem realizados a 80° C, o método empregado

(também descrito na literatura) foi uma aproximação dos dois métodos descritos acima^(63,64), onde uma pequena quantidade de resina formando um leito de cerca de 0,5 cm de altura entra em contato com uma solução de U(IV) a uma vazão relativamente rápida (120 ml/h) em intervalos de tempo pré-determinados. Após o contato, o urânio retido é eluído e dosado seguindo o mesmo procedimento adotado no item 2.7. Esse método pareceu o mais adequado em função das condições de operação (temperatura elevada e solução fácil de ser oxidada). A escolha desse valor de vazão levou em conta os dados operacionais das experiências em enriquecimento sobre o mesmo assunto, citadas em patente⁽⁶⁵⁾. Além disso, para garantir que um volume razoável de solução contatasse todo o leito, a primeira determinação, em todos os experimentos, foi feita num tempo próximo a 1 minuto. As concentrações de U(IV) utilizadas nos testes foram de 0,01 mol/l e 0,1 mol/l, numa concentração de HCl de 2,0 e 3,5 mol/l, a uma temperatura de 80 °C. No caso da resina caracterizada como gel, foi feita uma determinação adicional, utilizando uma solução de U(IV) na concentração de 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 5,0 mol/l, na temperatura de 80°C. Todos os resultados obtidos envolvem a determinação de, no mínimo, três medidas.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

Os resultados relativos a caracterização física das resinas empregadas nesse trabalho acham-se relacionados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Características físicas das resinas sintetizadas

RESINA	CAPACIDADE EM CLORETO (meq Cl ⁻ /g de resina)	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)	DENSIDADE (g/cm ³)	POROSIDADE (%)
13 B	0,63	154,55	0,62	39,05
13 C	2,05	411,11	0,43	53,02
13 D	4,12	não mensurável	0,76	não mensurável

Pelos gráficos de distribuição de tamanho de poro para duas resinas denominadas 13B e 13C (Figura 3.1), podemos observar que essas resinas apresentam a maior parte de seus poros na região de macroporos (250-500 angstroms) e são, portanto, caracterizadas como resinas macroporosas⁽³³⁾. Além disso, ambas apresentam praticamente a mesma distribuição de diâmetro de poro que estão compreendidos numa ampla faixa que vai desde 50 angstroms a 800 angstroms,

embora, como citado anteriormente, a maioria dos poros esteja na faixa de 200 e 800 angstroms, ou seja, poros muito grandes, excedendo de várias vezes o diâmetro molecular das espécies envolvidas no processo de troca iônica. 5A

A análise da distribuição do tamanho dos poros para as duas resinas nos permite afirmar que, apesar da distribuição do tamanho de poros das resinas macroporosas ser praticamente a mesma, existe uma diferença na quantidade desses mesmos poros entre as resinas, levando a uma diferença no volume poroso total entre elas. Por esse raciocínio, observa-se que a resina denominada 13C tem um volume de poros maior que a resina 13B.

} $V_p 13C > V_p 13B$

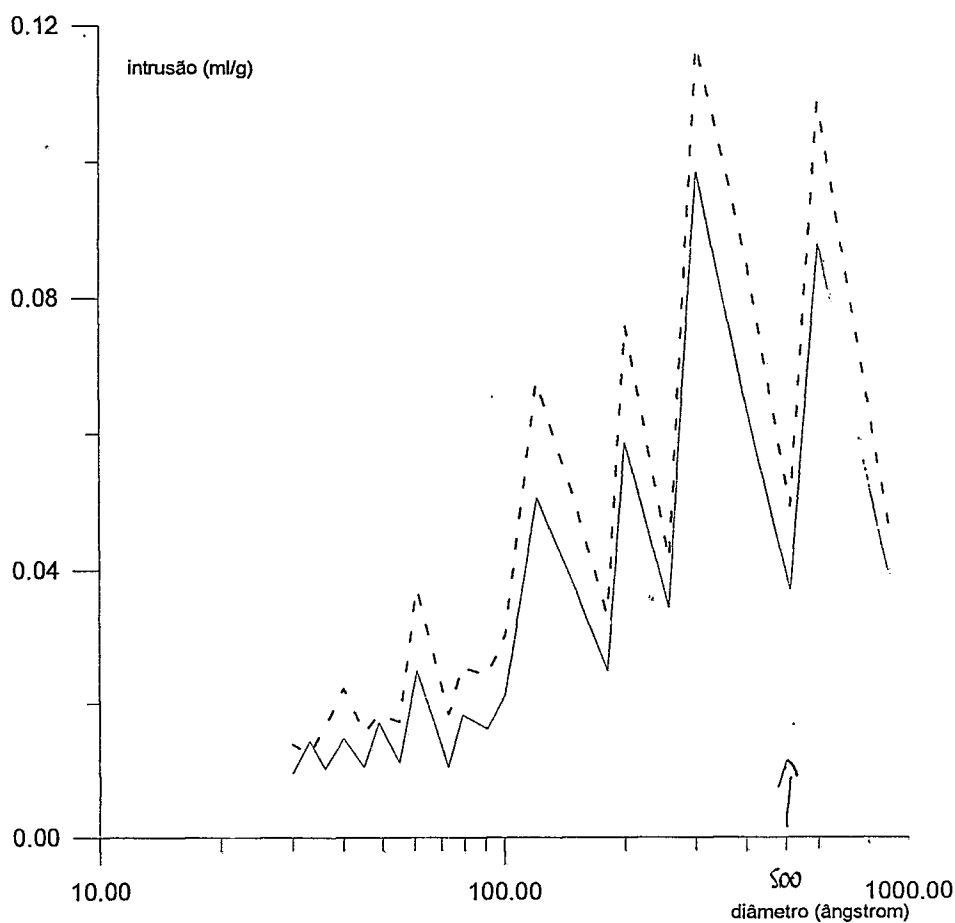


FIGURA 3.1. Gráfico de intrusão versus diâmetro de poro para as resinas 13B (linha sólida) e 13C (linha pontilhada)

Embora os valores obtidos na porosidade não sejam precisos, podemos supor que a diferença na porosidade acarreta, em consequência, uma maior área superficial para esta resina, além de um valor mais baixo na densidade em comparação com a resina 13B, que é menos porosa. É interessante notar que, embora elas apresentem uma mesma distribuição de tamanho de poros, todos os outros itens relativos a caracterização apresentam valores bem diferentes, principalmente em relação a área específica e capacidade total em cloreto.

A resina restante (13D), foi caracterizada como resina gel, por não apresentar valores mensuráveis de porosidade e área específica, além de ser transparente na análise de microscopia ótica. Deve-se ressaltar que, embora a resina 13D não apresente valores mensuráveis de área específica e porosidade, o valor de sua capacidade em cloreto é o maior em todas as três resinas analisadas.

3.2. ISOTERMAS DE SORÇÃO DE U(IV)

Antes de analisarmos as isotermas de sorção, é importante uma comparação dos valores das capacidades em U(IV) para as resinas selecionadas, em função da concentração de U(IV) e HCl em solução. Esses dados acham-se relacionados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4.

TABELA 3.2. Valores de capacidade em U(IV), expressos em mmols de U(IV)/g de resina, para diferentes valores de concentração de U(IV) em solução, concentração de HCl = 1,0 mol/l e temperatura de 80°C.

RESINA	U(IV) = 0,01 mol/l	U(IV) = 0,05 mol/l	U(IV) = 0,1 mol/l	U(IV) = 0,2 mol/l	CAPACIDADE TOTAL (meq Cl ⁻ /g de resina)
13B	0,014	0,041	0,092	0,193	0,63
13C	0,013	0,040	0,100	0,20	2,05
13D	0,010	0,045	0,100	0,19	4,12

TABELA 3.3. Valores de capacidade em U(IV), expressos em mmols de U(IV)/g de resina, para diferentes valores de concentração de U(IV) em solução, concentração de HCl = 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.

RESINA	U(IV) = 0,01 mol/l	U(IV) = 0,05 mol/l	U(IV) = 0,1 mol/l	U(IV) = 0,2 mol/l	CAPACIDADE TOTAL (meq de Cl ⁻ /g de resina)
13B	0,017	0,046	0,11	0,21	0,63
13C	0,015	0,048	0,12	0,25	2,05
13D	0,016	0,050	0,090	0,23	4,12

TABELA 3.4. Valores de capacidade em U(IV), expressos em mmols/g de resina, para diferentes valores de concentração de U(IV) em solução, concentração de HCl = 3,5 mol/l e temperatura de 80°C.

RESINA	U(IV) = 0,01 mol/l	U(IV) = 0,05 mol/l	U(IV) = 0,1 mol/l	U(IV) = 0,2 mol/l	CAPACIDADE TOTAL (meq Cl ⁻ /g de resina)
13B	0,021	0,072	0,14	0,24	0,63
13C	0,017	0,060	0,14	0,29	2,05
13D	0,018	0,060	0,11	0,25	4,12

Podemos notar, pela análise dos resultados apresentados, que a capacidade das resinas reterem o U(IV) aumenta com um aumento da concentração de U(IV) e da concentração de HCl. Observa-se também que os valores obtidos para o número de milimoles sorvidos é bem semelhante nas três resinas estudadas; os valores convergem mais a medida que a concentração de ácido e de U(IV) aumentam. Além disso, a quantidade de urânio retida pelas resinas praticamente independe das capacidades em cloreto (capacidade total), sendo função apenas das concentrações de U(IV) e de HCl. Devemos observar que o resultado apresentado refere-se a capacidade sortiva total; isto é, de substâncias sem carga e com carga elétrica negativa. Somente estas últimas espécies sofrem o processo de troca iônica (processo de adsorção, já que não existe ligação química entre o grupamento ativo da resina e seu contra-íon).

Outro fato importante a ser mencionado, é que a quantidade de U(IV) retida pelas resinas é pequena nas condições estudadas; por exemplo, na concentração de 0,01 mol/l em U(IV) e 1,0 mol/l em HCl, a percentagem de saturação é de apenas 0,24% para a resina 13D (Tabela 3.5). O percentual de saturação máximo para esta condição

experimental é de 2,22%, obtido quando se utiliza a resina 13B que, entre as resinas estudadas apresenta o menor valor de capacidade total em cloreto. Mesmo no caso onde teoricamente teríamos mais espécies passíveis de serem adsorvidas pela resina, o que ocorre em concentrações de ácido e de urânio mais elevadas, como por exemplo quando a concentração de U(IV) é de 0,2 mol/l e a de HCl é de 3,5 mol/l, o percentual de saturação da resina ainda é pequeno, segundo os dados apresentados na Tabela 3.7 (38% para a resina 13 B e 6,07% para a resina 13D). Um valor de 38% pode não parecer pequeno mas, em comparação com os valores obtidos quando existe adsorção (isto é, um processo de troca iônica) de uma substância por uma resina, é um valor baixo, levando-se em consideração a concentração da solução de U(IV) empregada (0,2 mol/l). Os valores da percentagem de saturação em U(IV) para as resinas 13B, 13C e 13D nas condições experimentais desta Tese acham-se relacionados nas tabelas 3.5, 3.6 e 3.7. Devemos notar que, em princípio, a resina possuindo o menor valor de capacidade total em cloreto (13B) dever apresentar um valor mais alto do percentual de saturação de U(IV) em relação as outras resinas, para uma mesma condição experimental. O que é importante ressaltar de toda essa análise relativa a capacidade de sorção das resinas é que, nas condições estudadas, a sorção de U(IV) pelas resinas é muito pequena.

TABELA 3.5. Percentagem de saturação em U(IV) para várias concentrações de U(IV) expressas em mol/l, na concentração de HCl de 1,0 mol/l.

RESINA	U(IV) = 0,01	U(IV) = 0,05	U(IV) = 0,1	U(IV) = 0,2
13B	2,22 %	6,51 %	14,60 %	30,63 %
13C	0,63 %	1,95 %	4,87 %	9,76 %
13D	0,24 %	1,09 %	2,43 %	4,61 %

TABELA 3.6. Percentagem de saturação em U(IV) para várias concentrações de U(IV) expressas em mol/l, na concentração de HCl de 2,0 mol/l.

RESINA	U(IV) = 0,01	U(IV) = 0,05	U(IV) = 0,1	U(IV) = 0,2
13B	2,70 %	7,30 %	17,46 %	33,33 %
13C	0,73 %	2,34 %	5,85 %	12,20 %
13D	0,39 %	1,21 %	2,18 %	5,58 %

TABELA 3.7. Percentagem de saturação de U(IV) para várias concentrações de U(IV) expressas em mol/l, na concentração de HCl de 3,5 mol/l.

RESINA	U(IV) = 0,01	U(IV) = 0,05	U(IV) = 0,1	U(IV) = 0,2
13B	3,33 %	11,42 %	22,22 %	38,10 %
13C	0,83 %	2,93 %	6,83 %	14,14 %
13D	0,44 %	1,46 %	2,66 %	6,07 %

As isotermas de sorção para as resinas 13B, 13C e 13D, acham-se representadas nas Figuras 3.2, 3.3, e 3.4, respectivamente. Podemos novamente observar que a sorção de clorocomplexos de U(IV) pelas resinas é muito pequena nas concentrações de HCl de 1,0 mol/l e 2,0 mol/l, aumentando ligeiramente quando a concentração aumenta para 3,5 mol/l. Esse comportamento é observado tanto para a concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l quanto para a concentração de 0,1 mol/l. Além disto, o valor do coeficiente angular das retas (isotermas), aumenta com um aumento da concentração de ácido, indicando que mais complexos passíveis de serem sorvidos (não necessariamente novos complexos) são formados nessas condições.

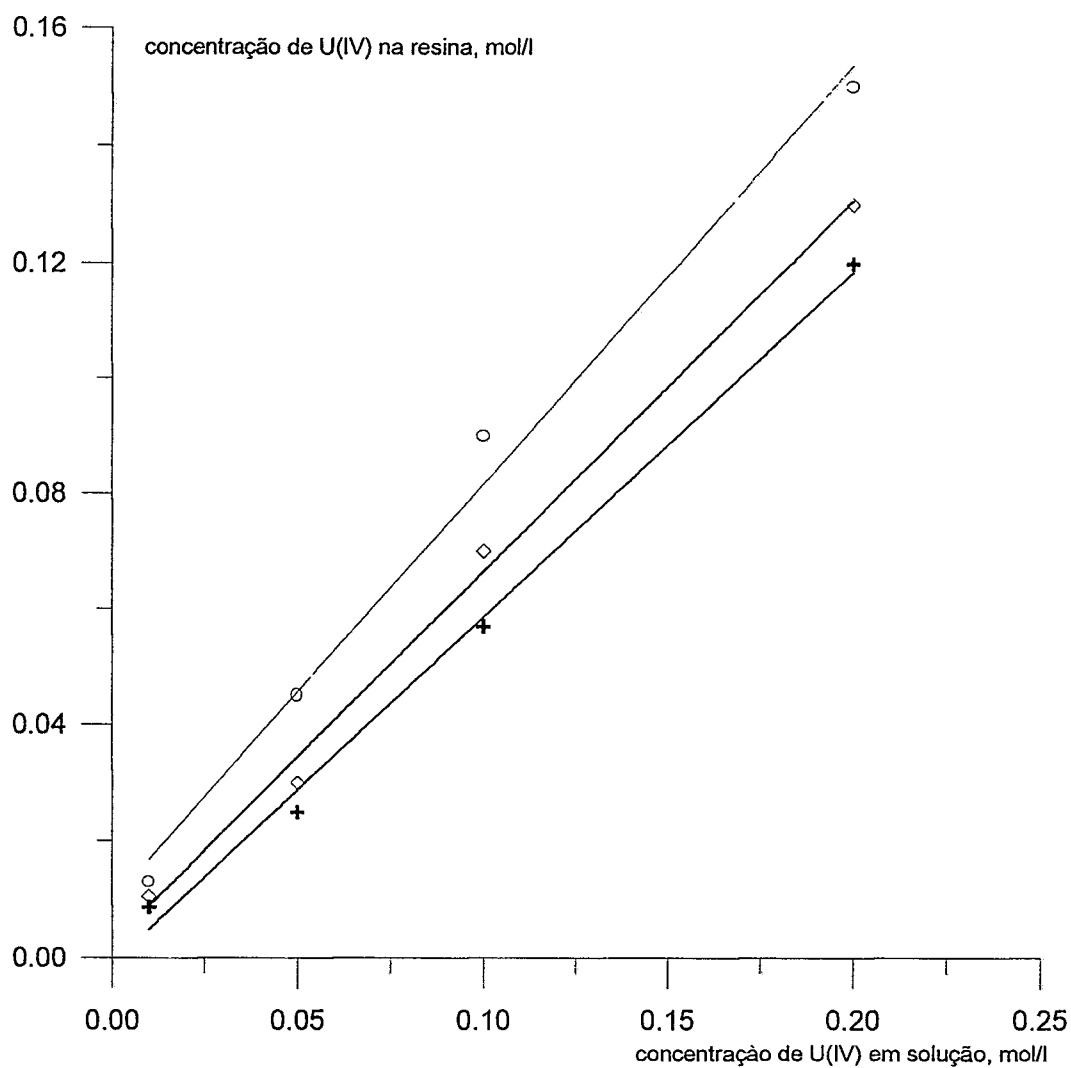


FIGURA 3.2. Isotermas de sorção de U(IV) para a resina 13B na temperatura de 80°C. Símbolo + - concentração de HCl igual a 1,0 mol/l, equação da reta: $y = 0,6x + 0,0011$, coeficiente de correlação da reta = 0,9953; símbolo ◇ - concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, equação da reta: $y = 0,64x + 0,002$, coeficiente de correlação da reta = 0,9957; símbolo ○ - concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, equação da reta: $y = 0,72x + 0,0096$, coeficiente de correlação da reta = 0,9907.

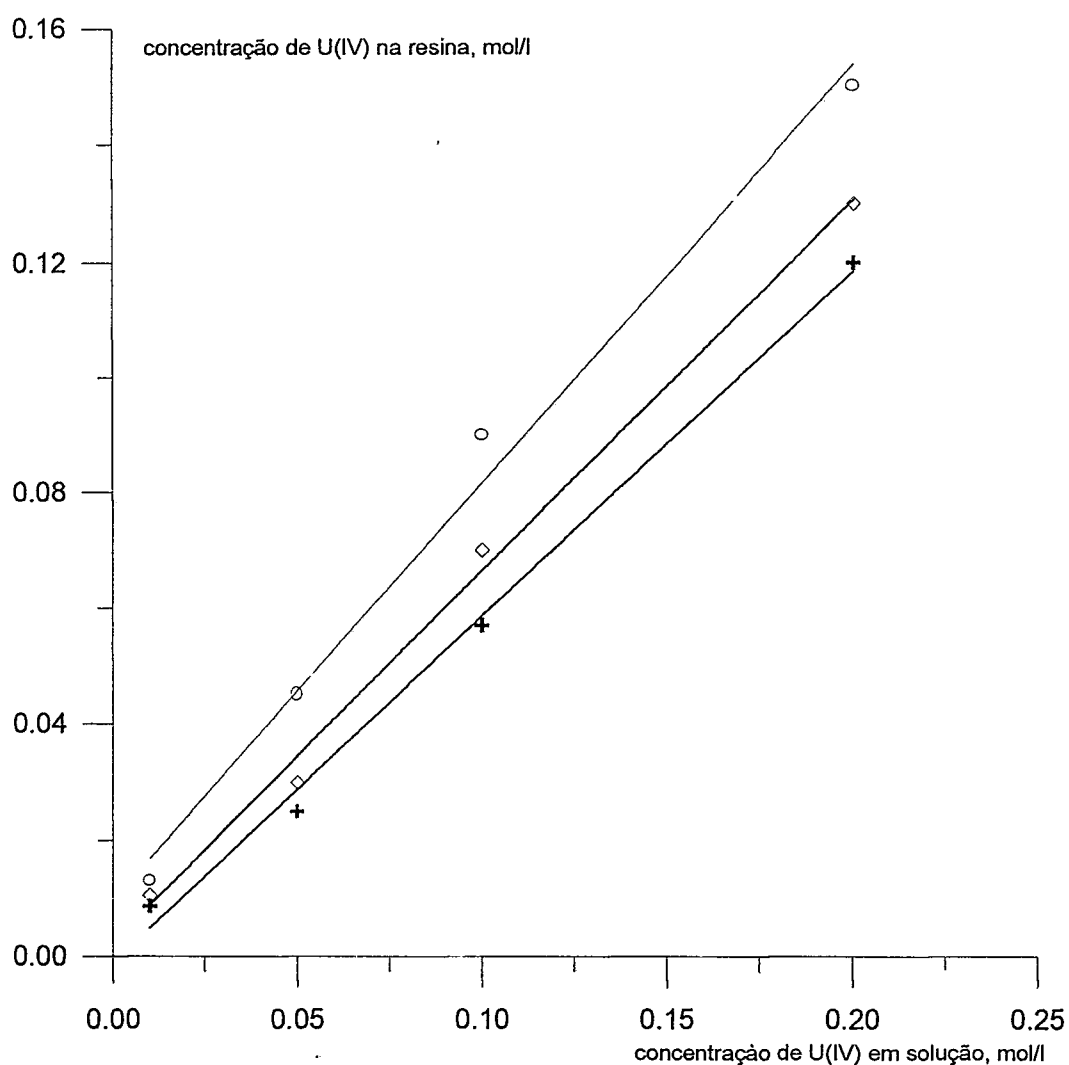


FIGURA 3.3. Isotermas de sorção para a resina 13C, temperatura de 80°C.
 Símbolo + - concentração de HCl igual a 1,0 mol/l, equação da reta: $y = 0,44x - 0,001$, coeficiente de correlação da reta: $R = 0,994$; símbolo ◇ - concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, equação da reta: $y = 0,55x - 0,0029$, coeficiente de correlação: $R = 0,992$; símbolo ○ - concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, equação da reta: $y = 0,63x - 0,002$, coeficiente de correlação: $R = 0,997$.

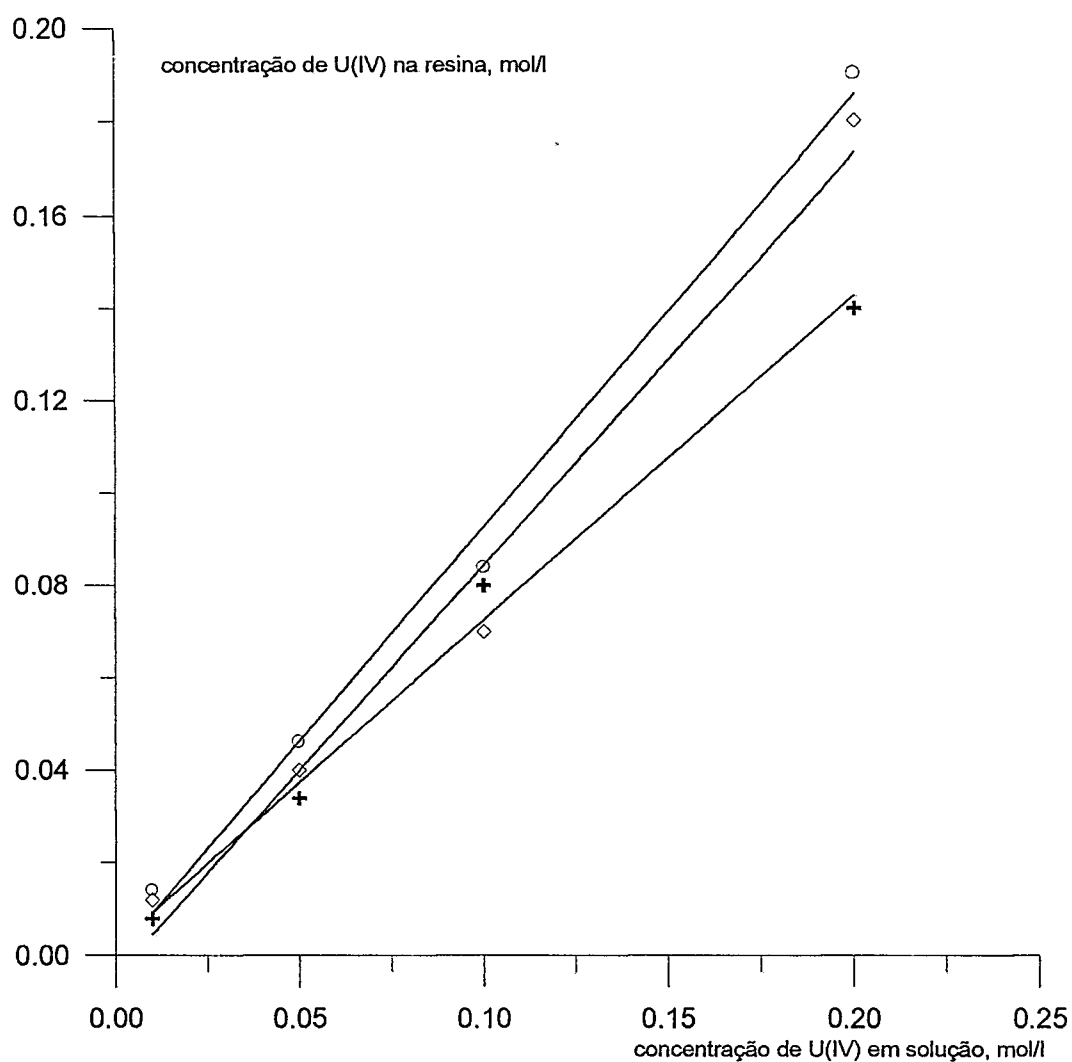


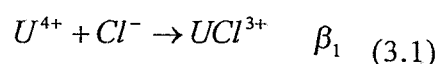
FIGURA 3.4. Isotermas de sorção da resina 13D, temperatura de 80°C.

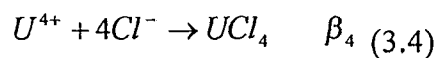
Símbolo + - concentração de HCl igual a 1,0 mol/l, equação da reta: $y = 0,7x + 0,0022$, coeficiente de correlação: $R = 0,992$; símbolo ◇ - concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, equação da reta: $y = 0,88x - 0,004$, coeficiente de correlação: $R = 0,980$; símbolo ○ - concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, equação da reta: $y = 0,92x - 0,0001$, coeficiente de correlação: $R = 0,99$.

Observa-se que as isothermas de sorção do U(IV), em todos os casos, apresentam uma relação linear entre a concentração de U(IV) na resina e a concentração do mesmo em solução. Normalmente, a dependência entre concentração na resina e concentração na solução para um eletrólito é expresso por uma isoterma de Langmuir ou de Freundlich^(34b), nas quais a quantidade de soluto na fase estacionária aumenta, e o coeficiente de distribuição diminui, com o aumento da concentração de soluto na solução. Além disso, normalmente o coeficiente de distribuição não apresenta um valor fixo, sendo função da concentração da solução^(34b). O valor do coeficiente de distribuição só é constante em sistemas que apresentem isothermas de sorção lineares o que, em processos de troca iônica raramente ocorre. Existem alguns casos em que o coeficiente de distribuição pode ter um valor constante, como no trecho inicial da isoterma de Langmuir, porém esse comportamento só ocorre para valores de concentração do eletrólito na solução bem pequenos. Outro exemplo é a sorção de não eletrólitos ou complexos sem carga elétrica, na qual, teoricamente, o coeficiente de distribuição tem um valor constante e igual a 1. Todas as retas obtidas nos gráficos das Figuras 3.2, 3.3, e 3.4 apresentam valores de coeficiente angular menores que a unidade, mostrando que a maior parte do U(IV), nesses sistemas, permanece em solução, ou seja, não é adsorvido. Este fato parece sugerir que, se o processo de enriquecimento isotópico for realizado nessas condições, existem poucas espécies de U(IV) na resina para contatar com o U (VI) preso na mesma, e este comportamento irá diminuir a eficiência do processo de enriquecimento. Em princípio, portanto, deveríamos maximizar a sorção de U(IV) pela resina, para aumentarmos a eficiência do processo. Uma das maneiras convencionais de aumentar a sorção do U(IV) seria aumentar a concentração de HCl para aumentar a população de clorocomplexos negativos (ou sem carga). Porém, um

aumento da concentração de clorocomplexos negativos de U(IV), poderia levar a uma disputa pelos sítios ativos com o U (VI) previamente adsorvido pela resina. Em consequência, parte do U(IV) estaria parcialmente adsorvido com o U (VI), diminuindo ainda mais a eficiência do processo de enriquecimento. Alternativamente, poderíamos aumentar a concentração de U(IV) utilizada na solução, o que também levaria a um aumento da quantidade de U(IV) retida, conforme verificado experimentalmente (Tabelas 3.2, 3.3, e 3.4). Nos casos onde pode ocorrer adsorção significativa de U(IV), é necessário a determinação do — coeficiente de seletividade do U(IV) em relação ao U (VI), para avaliar até onde a adsorção de U(IV) pode afetar o processo de enriquecimento. Outra maneira de se aumentar a concentração de clorocomplexos de U(IV) na resina seria aumentar a temperatura de operação do sistema, o que aumentaria a concentração de clorocomplexos em solução pela alteração no valor da constante de equilíbrio dos complexos, uma vez que o processo de troca iônica ocorre sem desprendimento de energia, uma vez que não é uma reação química. Em contrapartida, a resina teria tendência a se degenerar num tempo muito menor, devido ao emprego de uma temperatura maior^(34c).

Para obtermos uma análise mais precisa sobre as isotermas obtidas, é necessária uma avaliação das espécies presentes em solução, o que, em última análise significa conhecer as concentrações individuais das mesmas. Em princípio teríamos, em soluções clorídricas, os seguintes complexos passíveis de serem formados:





onde β é a constante de formação total de determinado complexo ($\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$).

Os complexos superiores ao UCl_5^{-} em princípio só devem ser formados com uma concentração bem mais elevada de cloreto.

Contudo, no atual estágio da pesquisa, existe uma incerteza quanto a caracterização dos complexos formados, impossibilitando a determinação precisa dos valores das constantes de equilíbrio. O que é encontrado na literatura especializada são trabalhos esparsos, onde tentou-se estudar o comportamento do U(IV) para alguns sistemas pré determinados.

Um dos trabalhos mais importantes na área de troca iônica foram os estudos sobre separação de elementos em resinas de troca iônica realizados por Kraus e Nelson⁽⁶⁶⁾, onde foi verificado que o U(IV) em soluções clorídricas só era absorvido em concentrações de HCl em torno de 6,0 mol/l, a 25°C. Estudos espectrofotométricos realizados com o íon uranoso⁽⁶⁷⁾, revelam que em solução aquosa (meio perclórico), este íon está coordenado a nove moléculas de água. A presença de complexos de esfera interna monoclorados de U(IV) só é observada em valores altos de concentração em cloreto, em torno de 5,0 a 6,0 mol/l (a temperatura de 25°C). Normalmente, elementos actinídeos e lantanídeos não costumam formar complexos de esfera interna com halogênios em soluções aquosas, com exceção do fluor⁽⁶⁸⁾. Folcher et alii⁽⁶⁹⁾, estudando os espectros vibracionais e eletrônicos de

soluções aquosas de U(IV), verificaram que o espectro eletrônico das soluções de U(IV) até a concentração de 5,0 mol/l em HCl, era idêntico ao espectro obtido em soluções de U(IV) em meio perclórico, indicando que não havia formação de clorocomplexos de esfera interna nesta condição. Foi observado também, pela análise do espectro vibracional, que o primeiro complexo de esfera interna do U(IV) em meio clorídrico ocorria numa concentração em torno de 5-6 mol/l em cloreto. Gonda e Satoh⁽⁷⁰⁾, estudando o comportamento do íon uranoso na resina DOWEX 2X10, afirmam, por outro lado, que o primeiro complexo de esfera interna do íon uranoso aparece numa concentração de cloreto em torno de 8,0 mol/l. Apesar dos trabalhos desta Tese terem sido realizados em condições experimentais diferentes, principalmente em relação a temperatura do sistema, as conclusões apresentadas pela literatura servem de base para uma avaliação mais precisa sobre o comportamento do sistema. Estudos realizados anteriormente pelo autor com o íon uranoso na temperatura de 80°C e concentração de HCl de 3,5 mol/l⁽⁷¹⁾ utilizando a resina aniônica Dowex MAS 1, mostram uma pequena adsorção de U(IV) para esta condição. Observa-se também um aumento da adsorção do U(IV) com a temperatura, e esse fato é explicado em termos de um aumento da população de clorocomplexos de U(IV) com a temperatura em consequência do aumento do valor da constante de estabilidade dos complexos, uma vez que, como já citado anteriormente, a troca iônica não é considerada como uma reação química e ocorre, regra geral, sem ceder ou receber calor. É importante notar que o fato da formação de complexos de U(IV) de esfera interna ocorrer numa faixa de 6,0 a 8,0 mol/l em cloreto, não exclui a formação de complexos de esfera externa que possuam caráter aniônico. Especialmente instrutivo para a solução desse problema é o gráfico de distribuição de espécies em solução, para as condições de operação do processo de cromatografia de oxi-redução⁽⁷²⁾ (Figura 3.5).

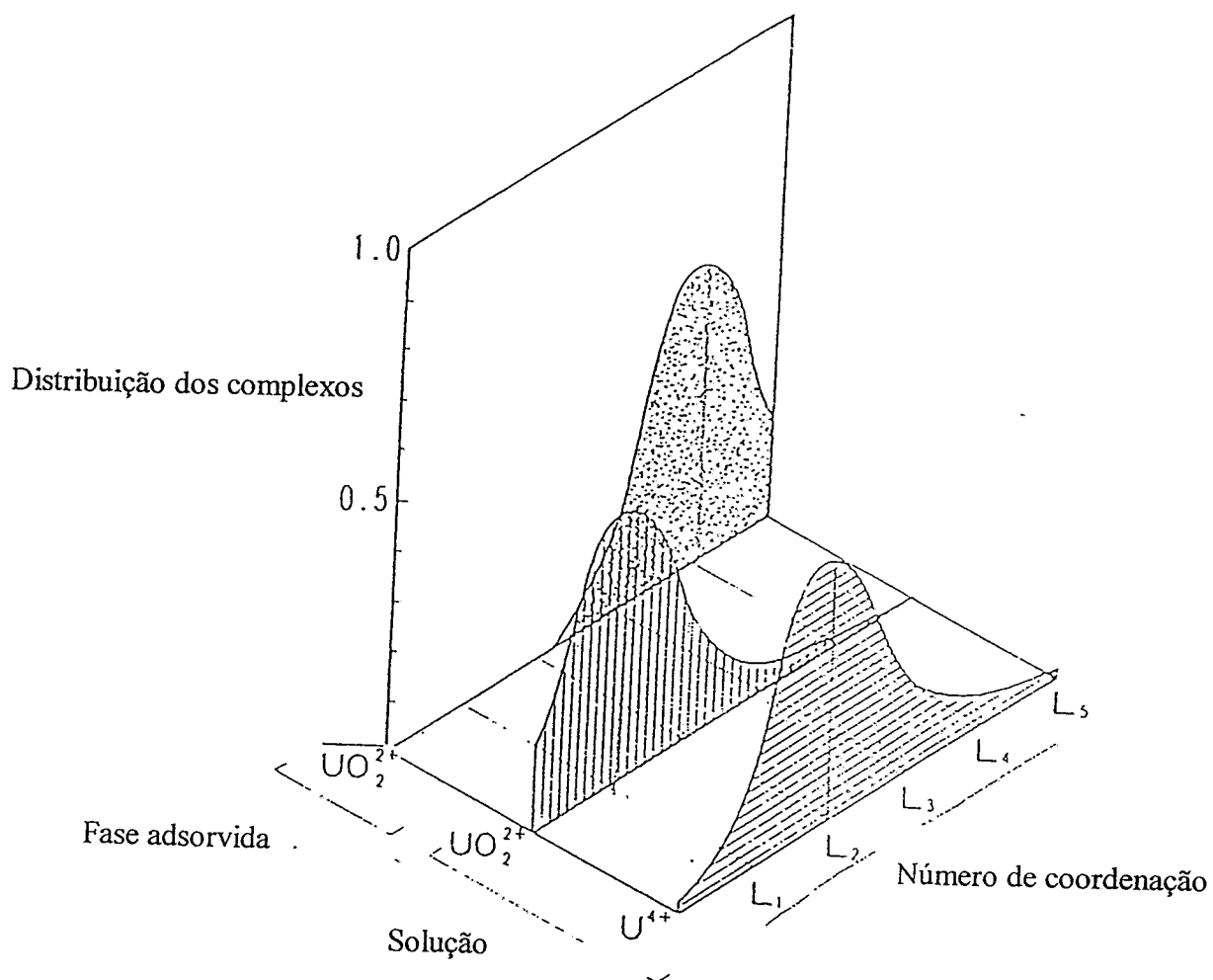


Figura 3.5. Distribuição das espécies químicas de U (IV) na banda de adsorção de urânio, segundo a referência (72).

Esse gráfico é importante pois as condições experimentais desse trabalho se assemelham as condições empregadas nesta Tese. Pelo gráfico podemos verificar que a maioria dos clorocomplexos de U(IV) presentes em solução possuem carga positiva, e apenas uma pequena fração dos mesmos possui carga negativa ou não apresentam carga. A concentração desses complexos é importante, pois eles são os únicos complexos passíveis de serem retidos pela resina.

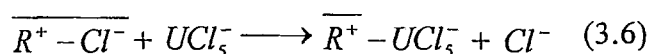
→ "clorocomplexos
carga negativa 4/11"

Esse resultado, em princípio, está de acordo com os dados obtidos neste trabalho, já que a sorção de clorocomplexos de U(IV) pelas resinas empregadas foi pequena. Podemos concluir também que o valor da capacidade em U(IV) encontrada nesta Tese refere-se a capacidade sortiva total, que inclui clorocomplexos de carga negativa e clorocomplexos sem carga elétrica. Íons com mesmo sinal de carga do grupamento iônico da resina (co-íons), tem tendência a serem excluídos da resina devido ao efeito Donnan^(34b). O grau de exclusão dos co-íons é proporcional a carga dos íons, de modo que complexos como UCl_2^{2+} e UCl_3^{3+} , seriam fortemente excluídos, com uma exclusão menor para o complexo UCl_3^{+} . Portanto, baseado nos resultados experimentais obtidos, isto é, pequena adsorção de U(IV) nas condições de trabalho desta Tese, além da forma das isotermas (lineares com coeficiente angular menor que 1 em todas as curvas) e nas conclusões citadas anteriormente por outros autores, podemos sugerir inicialmente que, de modo geral, o único complexo negativo em condições de ser adsorvido é o UCl_5^{-} , podendo-se desprezar a adsorção de complexos negativos superiores. A espécie predominantemente sorvida na resina em termos de U(IV) seria o complexo neutro UCl_4 . Tais considerações e simplificações serão utilizadas no decorrer desta Tese

too iônica
química

adsorção física

As relações lineares encontradas nas isotermas podem, em princípio, ser explicadas matematicamente⁽⁷³⁾, se considerarmos a adsorção de apenas um complexo. Como foi sugerido anteriormente, pelas formas das isotermas e pelos valores dos coeficientes angulares das mesmas, que a maior parte do U(IV) está na forma de clorocomplexos de carga positiva sendo portanto, excluído do interior da resina, pode-se supor razoavelmente que o único complexo de carga negativa absorvido pela resina é o UCl_5^- . Assim, esse processo pode ser expresso por:



e assumindo condições de idealidade tanto para a resina como para a fase aquosa, podemos escrever que:

$$\alpha = \frac{\overline{C(UCl_5^-)}}{C(Cl^-)} \times \frac{C(Cl^-)}{C(UCl_5^-)} \quad (3.7)$$

onde α é definido como fator de separação do UCl_5^- entre a resina e a solução. Os símbolos \overline{C} e C representam as concentrações das espécies presentes na resina e em solução, respectivamente. Nesse tratamento, α será considerado constante para uma condição pré fixada de concentração de HCl e de U(IV). Mais uma vez, vale a pena lembrar que a hipótese de considerarmos o complexo aniônico UCl_5^- como a única espécie participando da reação de troca iônica é válida devido as considerações abordadas anteriormente nesse capítulo.

Como o processo de troca iônica é feito de modo a preservar a condição de eletroneutralidade, a concentração de cargas na resina e na solução permanece inalterada. Isso pode ser expresso pela relação:

$$\bar{C} = \overline{C(UCl_5^-)} + \overline{C(Cl^-)} \quad (3.8)$$

$$C = C(Cl^-) + C(UCl_5^-) \quad (3.9)$$

onde \bar{C} representa a concentração total na resina e C representa a concentração total em solução dos íons que efetivamente participam da troca iônica. Substituindo esses valores na equação 3.7, e rearranjando o resultado, obtemos:

$$\overline{C(UCl_5^-)} = \frac{\alpha C(UCl_5^-) \bar{C}}{C + (\alpha - 1) C(UCl_5^-)} \quad (3.10)$$

Se a seletividade da resina pelo UCl_5^- for maior que a seletividade da mesma para o íon cloreto, o que é razoável de se supor, uma vez que esse clorocomplexo é absorvido mesmo quando a concentração de cloreto é 3,5 mol/l e sua concentração em solução é bem pequena, o valor de α será bem maior que 1. Com isso, podemos escrever a equação 3.10 como:

$$\overline{C(UCl_5^-)} = \frac{\alpha C(UCl_5^-) \bar{C}}{C + \alpha C(UCl_5^-)} \quad (3.11)$$

Se chamarmos de $x(UCl_5^-)$ ao valor do quociente entre $C(UCl_5^-)$ e C , e $y(UCl_5^-)$ ao valor do quociente entre a relação $\overline{C(UCl_5^-)}$ e \bar{C} , a equação 3.11 pode ser escrita das seguintes formas:

$$\overline{C(UCl_5^-)} = \frac{\alpha x(UCl_5^-) \bar{C}}{1 + \alpha x(UCl_5^-)} \quad (3.12)$$

$$y(UCl_5^-) = \frac{\alpha x(UCl_5^-)}{1 + \alpha x(UCl_5^-)} \quad (3.13)$$

As equações 3.12 e 3.13 não são lineares e descrevem o comportamento de uma isoterma do tipo Langmuir. Em nosso caso:

$$C = C(Cl^-) + C(UCl_5^-) \quad (3.14)$$

onde $C(Cl^-)$ é expressa como:

$$C(Cl^-) = C(HCl) + 3C(UCl_3^+) + 2C(UCl_2^{2+}) + 4C(UCl_4) + 5C(UCl_5^-) \quad (3.15)$$

É fácil notar que, mesmo se todo o urânio em solução estiver na forma do complexo UCl_5^- , a concentração total dos contra-íons em solução é aproximadamente igual a concentração total do cloreto em solução, levando a um valor de $x(UCl_5^-)$ bem pequeno.

Se considerarmos um valor pequeno para $x(UCl_5^-)$, a equação (3.9) se reduz a:

$$y(UCl_5^-) = \alpha x(UCl_5^-) \quad (3.16)$$

A equação (3.16) pode ser escrita como:

$$\overline{C(UCl_5^-)} = \frac{\alpha C(UCl_5^-) \bar{C}}{C} \quad (3.17)$$

ou também:

$$\overline{C(UCl_5^-)} = KC(UCl_5^-) \quad (3.18)$$

A equação 3.18 como vemos, representa uma relação linear entre a concentração do UCl_5^- na resina e a concentração desse complexo em solução. Porém, essa é apenas uma das relações que compõem a isoterma, já que esta

representa a totalidade das espécies sorvidas pela resina, onde, como foi sugerido, o complexo negativo mais provável de ser adsorvido é o UCl_5^- .

Portanto, a análise dos resultados obtidos pelo que foi exposto acima, parece sugerir que, em nossas condições experimentais, pelo menos na concentração de HCl de 3,5 mol/l, a adsorção principal parece ser a de um complexo neutro (UCl_4^0), com uma pequena sorção de um complexo negativo (UCl_5^-). Isso pode ser bem visualizado nas isothermas apresentadas, pois o coeficiente angular aumenta com a concentração de ácido, indicando uma maior retenção de urânio. Como um aumento na concentração de cloreto aumenta diretamente a população de clorocomplexos superiores, a hipótese acima parece bem razoável. No caso de concentrações menores de HCl, a absorção parece ser mais complexa, pois como foi verificado através dos valores dos coeficientes angulares das isothermas de sorção, a sorção de U(IV) pela resina diminui com a diminuição da concentração de ácido, bem como o valor do coeficiente de distribuição do U(IV) entre a resina e a solução. Esse fato parece sugerir um possível aumento na população de complexos de U(IV) com carga positiva, devido, talvez, aos valores das constantes de equilíbrio para esses complexos.

3.3. CINÉTICA DE TROCA IÔNICA

3.3.1. Resinas Macroporosas

Devemos começar o estudo da cinética de troca iônica investigando a etapa limitante do processo. Muitos autores descartam, em processos industriais utilizando resinas de troca iônica, a difusão em filme como a etapa limitante do processo de troca iônica, considerando apenas a difusão no filme ^(74,75), em função das próprias condições operacionais (geralmente vazão alta e boa agitação). Tal aproximação não será considerada nesse trabalho, uma vez que estamos justamente investigando o processo difusional e essa aproximação somente é válida em sistemas otimizados.

A metodologia empregada na investigação da etapa limitante da cinética de troca iônica envolve primeiramente um levantamento da curva relacionando o grau de saturação fracional de determinado eletrólito com o tempo. Posteriormente, utilizam-se as equações descritas no item 1.2.1 desta Tese, que correspondam a descrição adequada do sistema. Neste trabalho, as equações utilizadas para identificar a etapa limitante da reação de troca, são as baseadas no modelo de Boyd⁽³⁹⁾ com as aproximações adotadas por Streat e Takel⁽³¹⁾. É importante notar que o modelo matemático desenvolvido por Boyd utiliza aproximações que permitem sua utilização tanto em sistemas nos quais a substância sendo absorvida tem um valor constante de k (em função da baixa concentração da substância em solução), como em sistemas nos quais o coeficiente de difusão das espécies envolvidas no processo de sorção apresentam sempre o mesmo valor (no caso de troca isotópica, adsorção de

não eletrólitos, ou complexos sem carga elétrica). Deve-se ressaltar, porém, que as aproximações usadas consideram a difusão em um sistema quase homogêneo, de modo que, em princípio, essas equações são mais adequadas para resinas do tipo gel. Como os grãos da resina são partículas heterogêneas, o cálculo rigoroso da cinética de difusão envolveria um conhecimento perfeito da estrutura da matriz polimérica e a elaboração de um novo modelo matemático que não foi ainda proposto. Por essa razão, como primeira aproximação, a resina é considerada como uma fase quase homogênea, para efeito de tratamento matemático.

Portanto, se a etapa limitante da reação de troca iônica for a difusão do soluto no filme, uma relação linear entre $-\ln(1-F)$ e o tempo⁽³⁹⁾, confirmará essa hipótese. Por outro lado, uma relação linear entre $-\ln(1-F^2)$ ⁽³¹⁾ e o tempo, sugere como etapa limitante a difusão na partícula⁽³¹⁾. Essas duas relações foram utilizadas nesta Tese para determinação da etapa determinante da cinética de troca iônica.

3.3.1.1. Resina 13B

O gráfico da Figura 3.6 mostra a cinética de adsorção do U(IV) para uma concentração de U(IV) em solução de 0,01 mol/l e concentração de HCl de 2,0 mol/l, na temperatura de 80°C.

Observa-se que, muito embora haja uma rápida adsorção inicial, essa adsorção diminui com o tempo, levando a um tempo de saturação total da resina de cerca de 50 minutos. Esse tempo de saturação longo é devido, talvez, ao fato de, como já vimos, o U(IV) ser um íon que está fortemente hidratado em solução aquosa, o que poderia levar a um valor baixo do coeficiente de difusão^(34b).

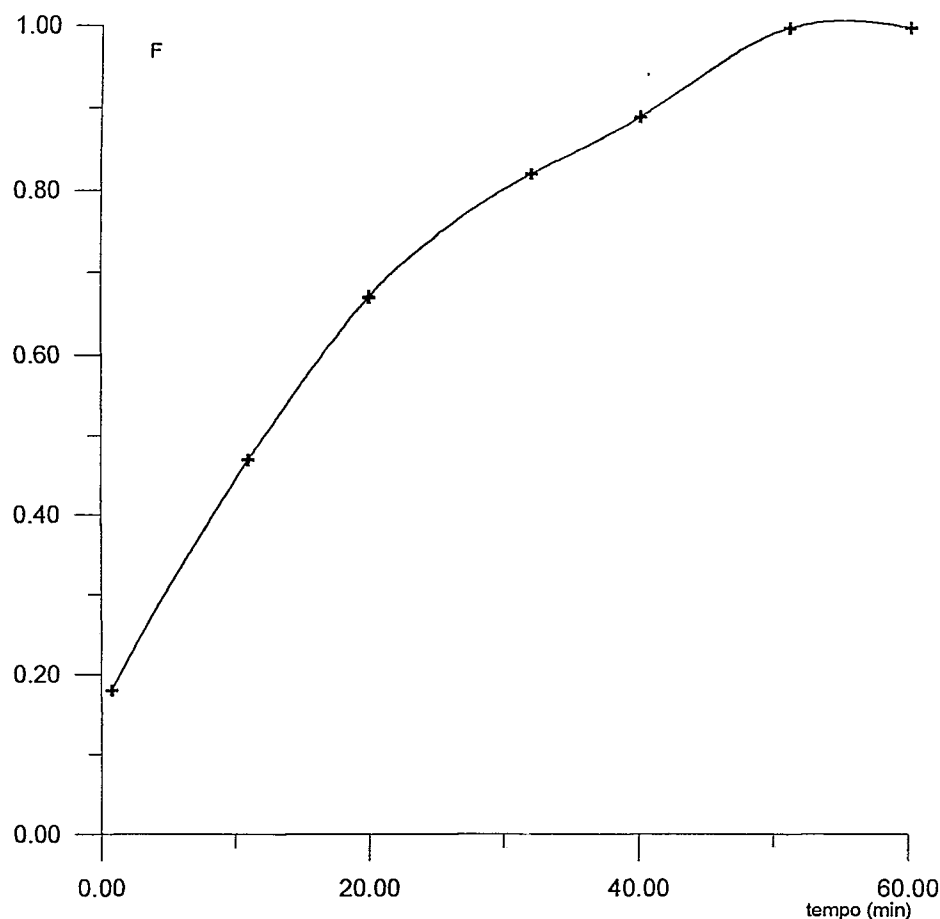


FIGURA 3.6. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13B, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.

A análise da etapa limitante da difusão do íon uranoso nessas condições é complexa, como se pode avaliar pela Figura 3.7. Observa-se que tanto o gráfico da função $-\ln(1 - F^2)$ versus tempo, como o gráfico da função $-\ln(1 - F)$ versus tempo apresentam relações lineares, muito embora, como pode ser observado, a reta esteja melhor ajustada para a função $-\ln(1 - F^2)$ pelo seu valor de coeficiente linear baixo e um valor maior para o coeficiente de correlação da reta (em relação a outra curva), o que poderia sugerir a difusão na partícula como etapa determinante, embora não se possa tirar uma conclusão mais objetiva. O fato de ambas as funções apresentarem

relações lineares, sugere um mecanismo intermediário entre a difusão no filme e a difusão na partícula, com um ligeiro predomínio, pelas razões descritas acima, da difusão na partícula. De qualquer modo, podemos observar que essas equações representam casos limites de situações bem estabelecidas (difusão no filme ou na partícula), não existindo um modelo adequado que descreva situações intermediárias entre esses dois extremos.

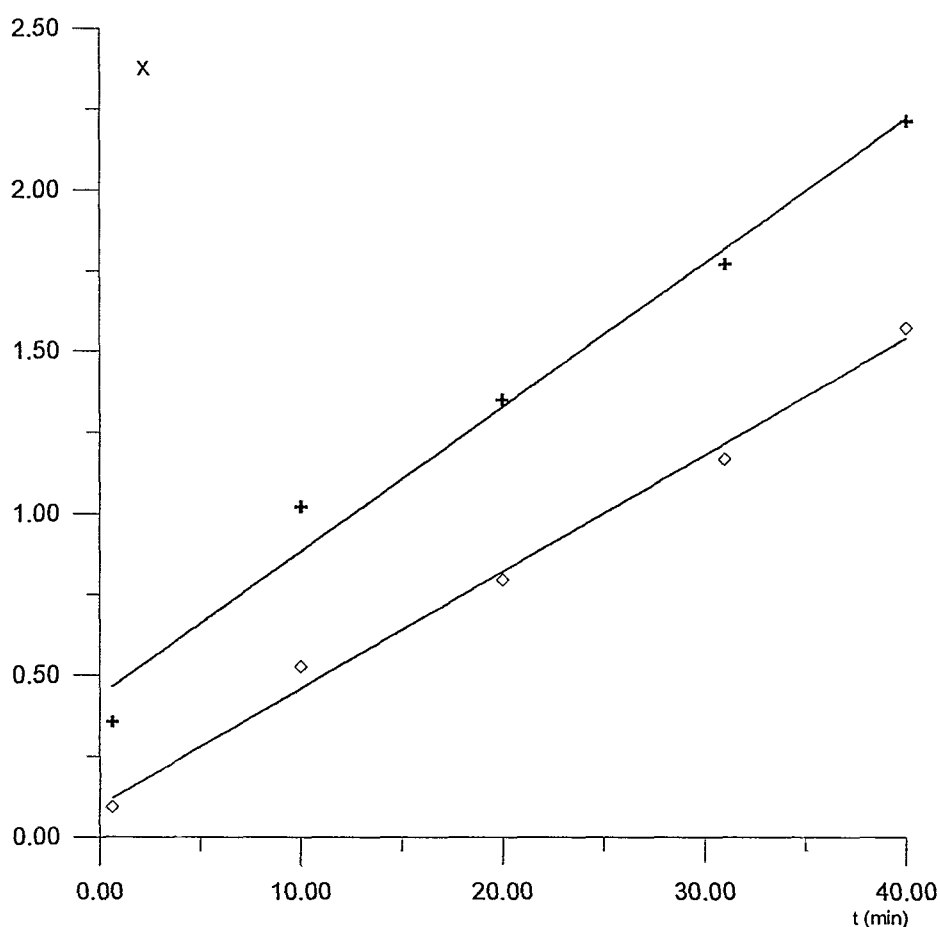


FIGURA 3.7. Gráfico de X versus t, onde X para o símbolo + - representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo ◇ - representa a função $-\ln(1 - F^2)$.

Equação da reta para a função $\ln(1 - F)$: $y = 0,044x + 0,43$, coeficiente de correlação da reta: $R = 0,980$; equação da reta para a função $-\ln(1 - F^2)$: $y = 0,0359x + 0,0099$, coeficiente de correlação da reta: $R = 0,992$.

Aumentando-se a concentração de U(IV) para 0,1 mol/l (10 vezes maior que a anterior) e mantendo-se constante o valor da concentração de HCl (2,0 mol/l), a cinética de adsorção tornou-se tão rápida que, em 1 minuto, cerca de 90% da resina já havia sido saturada, tornando impossível um levantamento adequado da cinética de adsorção para esta condição e, portanto, do estudo da etapa limitante da reação de troca. A saturação total ocorreu num tempo de 8 min. Tal efeito pode ser explicado pelo aumento da concentração de U(IV) no poro, em virtude do aumento da concentração de U(IV) em solução, uma vez que existe um equilíbrio entre a solução que está no poro, e a solução externa. Um aumento na concentração de U(IV) mantendo-se a concentração de HCl constante leva a um aumento na população dos clorocomplexos já existentes, não havendo provavelmente, geração de clorocomplexos superiores, já que estes necessitam, para sua formação, de uma concentração mais alta de ligantes (o íon cloreto).

O gráfico relativo a cinética de adsorção do U(IV), para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l e concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, pode ser visto na Figuras 3.8.

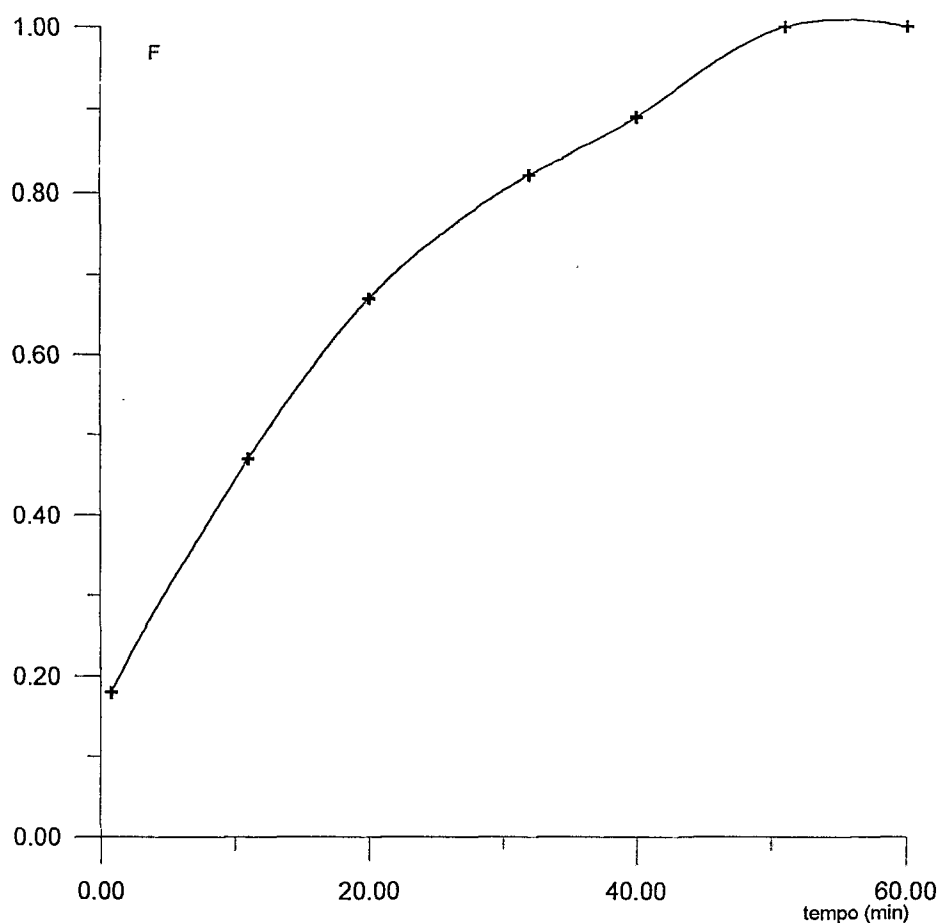


FIGURA 3.8. Cinética de sorção do U(IV) para a resina 13B, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.

Observa-se que, mesmo com um aumento da concentração de HCl para 3,5 mol/l, o que teoricamente aumentaria a concentração de clorocomplexos sendo adsorvidos, o tempo de saturação continua alto, devido provavelmente, como foi dito, ao grau de hidratação do urânio IV em solução e a um aumento na população de clorocomplexos com maior número de ligantes, uma vez que o teor de cloreto em solução aumenta. Em outras palavras, a população de complexos de carga positiva com um grande número de ligantes (exemplo: UCl^{3+} , UCl^{2+}) teria tendência a diminuir e a população de complexos superiores (UCl_4 , UCl_5^-) a aumentar.

Os gráficos relativos a análise da etapa determinante da cinética de troca iônica para esta concentração de U(IV) e HCl podem ser vistos na Figura 3.9.

Neste sistema, ao contrário do sistema com mesma concentração de urânio e concentração de HCl de 2,0 mol/l, o gráfico de $-\ln(1-F)$ deu uma reta, enquanto o de $-\ln(1-F^2)$ não apresentou uma relação linear, indicando que a etapa limitante é a difusão no filme. Essa mudança no regime cinético com a variação da concentração de HCl, deve estar relacionada a uma diferente concentração de complexos presentes em solução, pois a única mudança desse sistema em relação ao outro, foi a concentração de ácido (eletrólito).

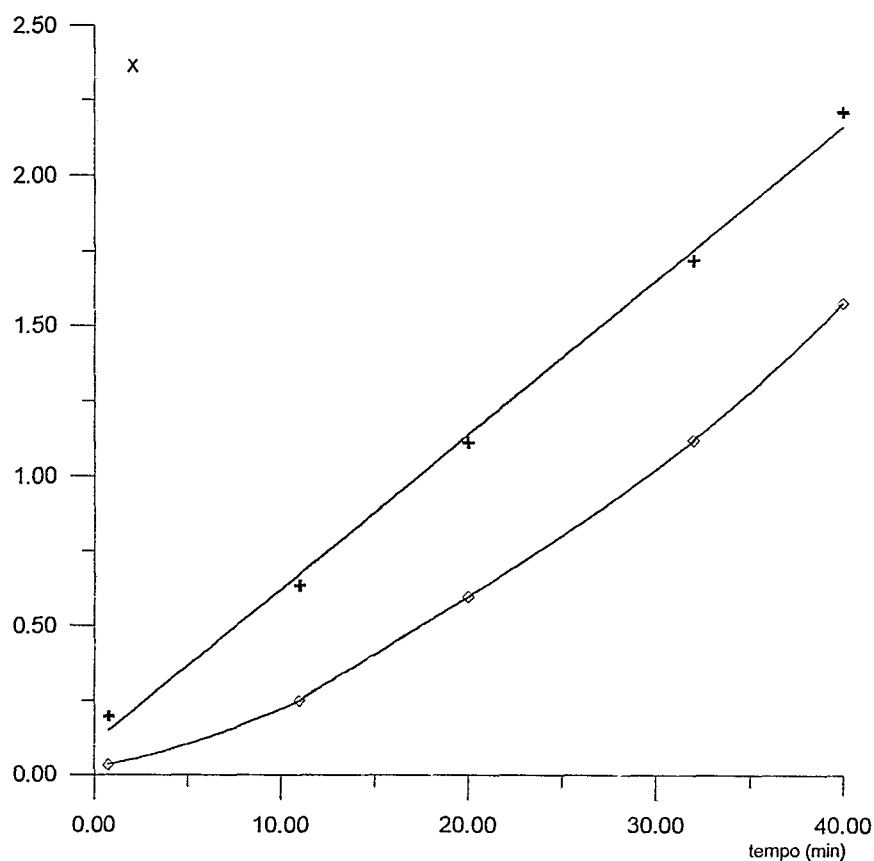


FIGURA 3.9. Gráfico de X versus t, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1-F)$, e X para o símbolo ◇ representa a função $-\ln(1-F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1-F)$: $y = 0,051x + 0,109$, coeficiente de correlação da reta: $R = 0,996$.

No caso de uma concentração de U(IV) de 0,1 mol/l e uma concentração de HCl de 3,5 mol/l (Figura 3.10), observa-se que a velocidade de troca é extremamente rápida inicialmente com cerca de 85% da capacidade de saturação sendo alcançada em aproximadamente 1 minuto, porém, sua taxa de crescimento diminui com o tempo, e a saturação completa só é alcançada num tempo próximo a 60 minutos.

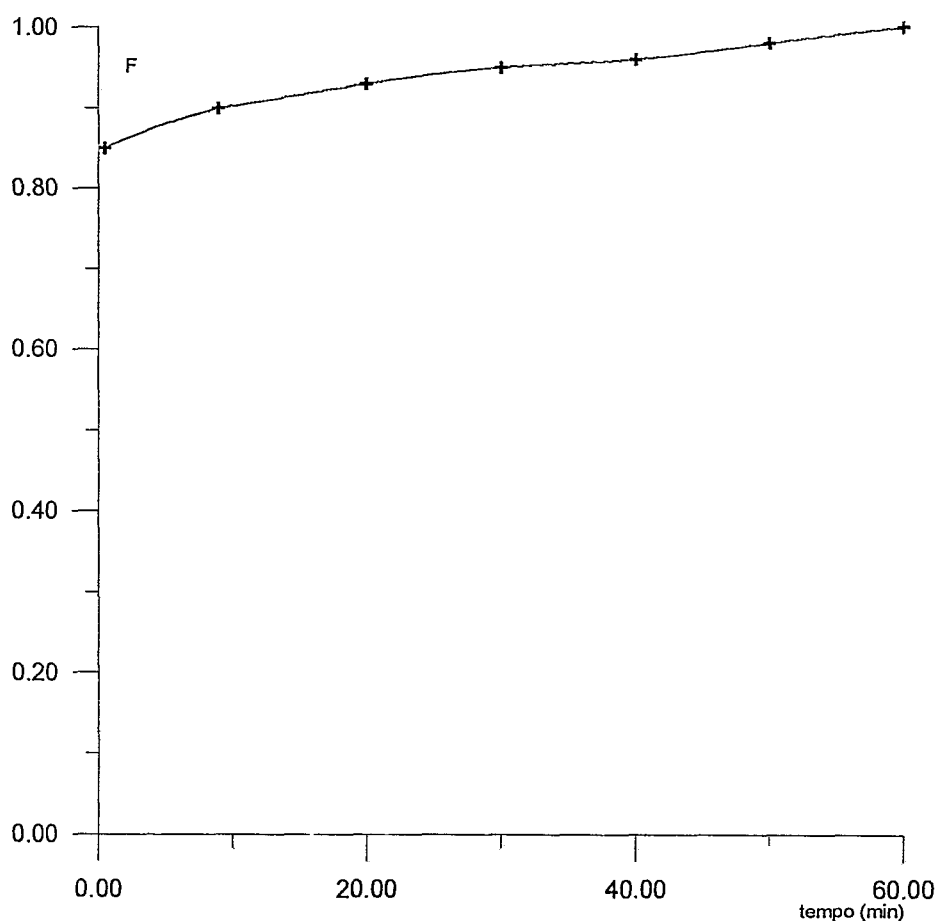


FIGURA 3.10. Cinética de sorção do U(IV) para a resina 13B, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.

A determinação da etapa determinante para essa condição experimental é difícil devido aos valores de F encontrados (todos acima de 0,85). Matematicamente

pode ser verificado que, se os valores de F estão próximos da unidade, as funções $-\ln(1 - F)$ e $-\ln(1 - F^2)$ convergem, tornando impossível a determinação da etapa determinante da reação utilizando-se essa metodologia. Em outras palavras, ambas as funções apresentam relações lineares e as retas obtidas têm aproximadamente os mesmos coeficientes angulares, conforme pode ser observado na Figura 3.11.

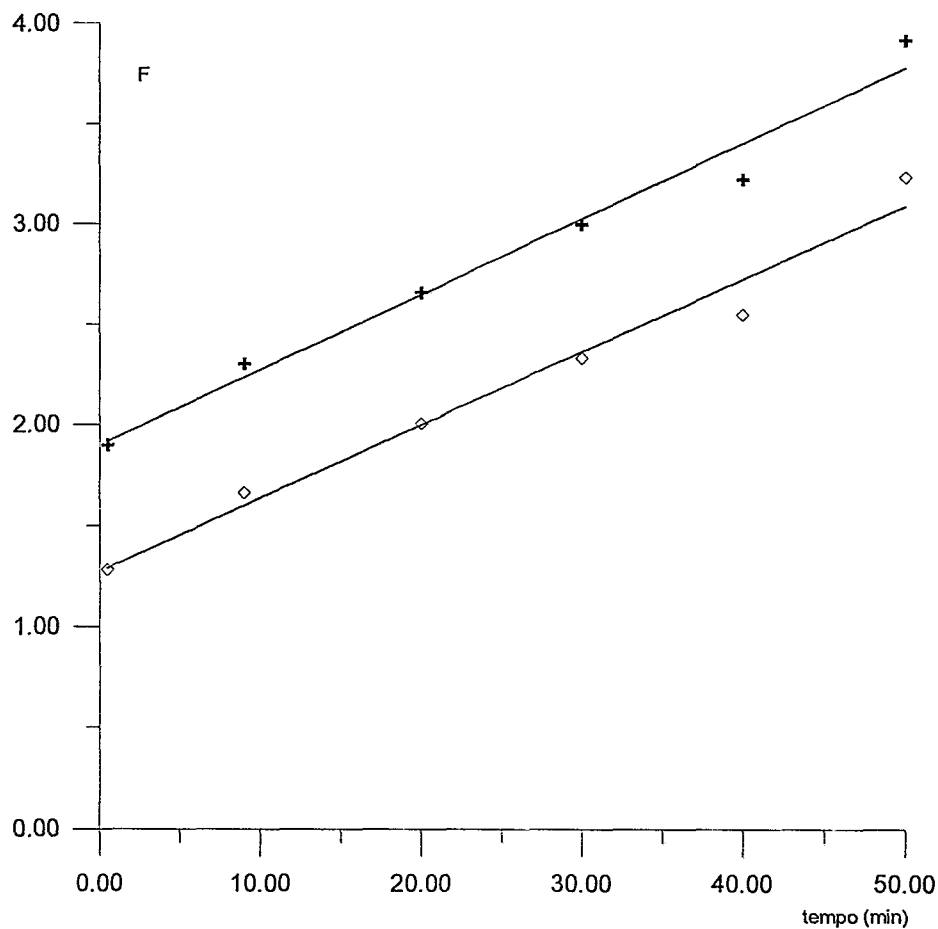


FIGURA 3.11. Gráfico de X versus t , onde X para o símbolo $+$ representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo \diamond representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0,037x + 1,896$, coeficiente de correlação da reta: $R = 0,977$; equação da reta para a função $-\ln(1 - F^2)$: $y = 0,036x + 1,272$, coeficiente de correlação da reta: $R = 0,976$.

3.3.1.2. Influência da concentração de U(IV) e HCl na cinética de sorção da resina 13B

Com os dados experimentais de F obtidos em diversas condições, podemos estudar a influência da concentração de U(IV) na cinética de absorção da resina 13B. Como não foi possível obter-se os pontos para uma concentração de U(IV) de 0,1 mol/l na concentração de HCl de 2,0 mol/l, só será mostrada a influência da concentração de urânio (IV) na concentração de 3,5 mol/l em HCl, que pode ser visualizada na Figura 3.10.

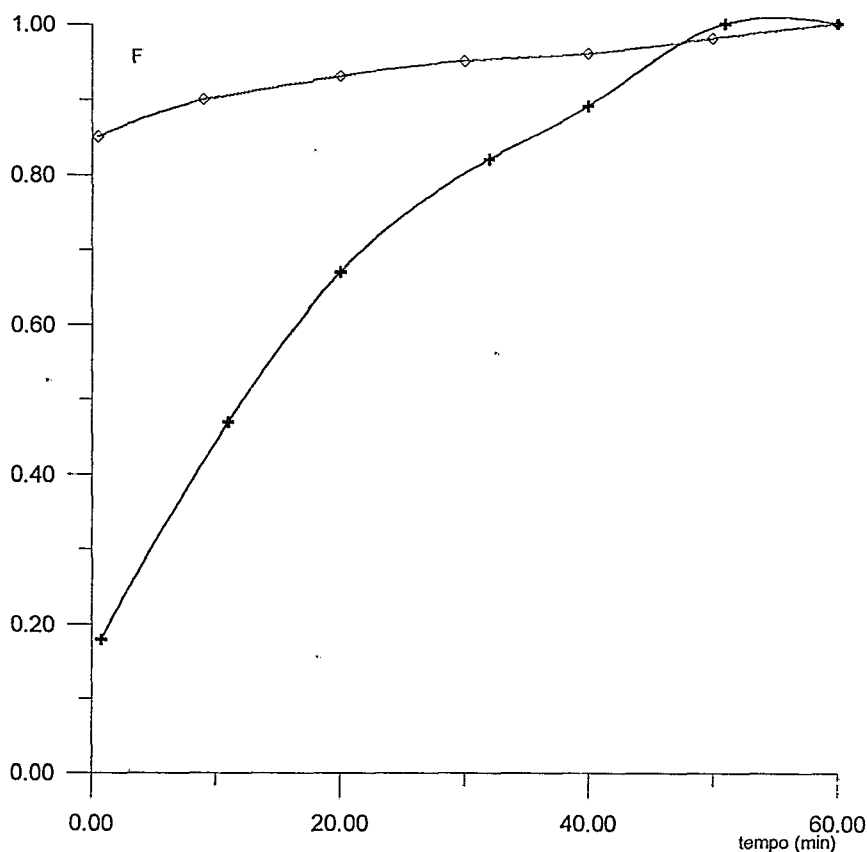


FIGURA 3.12. Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C. Símbolo + - concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, símbolo ◇ - concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l.

Constata-se que, em todos os casos estudados com a resina 13 B, um aumento da concentração de U(IV) na solução leva a um aumento da velocidade da troca iônica, devido a um aumento da concentração de U(IV) em solução. Embora o gráfico da Figura 3.12 seja para uma concentração de HCl de 3,5 mol/l, o comportamento é semelhante para o caso de uma concentração de ácido de 2,0 mol/l. Nessa acidez, a sorção para uma concentração de U(IV) de 0,1 mol/l é, como já vimos, extremamente rápida, não permitindo, nessas condições, uma medida precisa da cinética de troca iônica.

Outra relação importante, é a da influência da acidez na cinética de sorção do U(IV), visualizada na Figura 3.13. As curvas apresentadas estão relacionadas a uma concentração de U(IV) de 0,01 mol/l, e concentrações de HCl de 2,0 mol/l e 3,5 mol/l.

Observa-se que um aumento da concentração de ácido (mantendo-se a concentração de U(IV) constante), leva a uma diminuição da velocidade de troca iônica. Esse fato pode ser explicado pela alteração nos valores de concentração dos clorocomplexos presentes em solução, e num aumento da concentração de HCl (eletrólito), que poderia influenciar o processo difusional das espécies sorvidas pela resina.

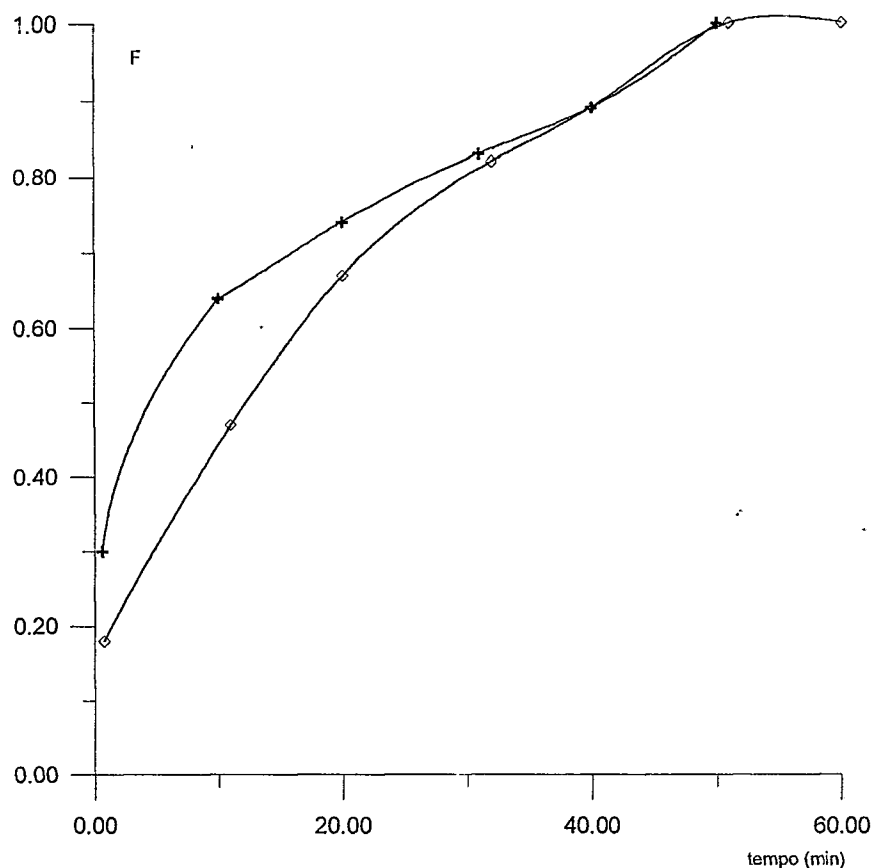


FIGURA 3.13. Influência da concentração de HCl na cinética de sorção de U(IV), concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, temperatura de 80°C. Símbolo + - concentração de HCl igual a 2,0 mol/l; símbolo ◇ - concentração de HCl igual a 3,5 mol/l.

Portanto, um aumento na concentração de ácido poderia levar a um aumento na concentração do UCl_5^- sendo adsorvido e, de uma maneira geral, quanto maior for a interação eletrostática entre o contra-íon e o grupamento funcional, mais lenta será a difusão na resina^(34b), o que está de acordo com os resultados experimentais obtidos. Em relação a concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, embora não tenhamos uma relação precisa entre o grau de saturação fracional e o tempo de saturação para uma concentração de HCl de 2,0 mol/l, experimentalmente se constata que a resina alcança a saturação num tempo de aproximadamente 8 minutos. Esse

tempo é muito menor que o tempo necessário para saturar a resina quando a concentração de HCl aumenta para 3,5 mol/l, que é aproximadamente igual a 50 minutos, muito embora mais de 80 % de sua capacidade tenha sido atingida em cerca 1 minuto, como pode ser observado na Figura 3.10. Mais uma vez, esse comportamento parece evidenciar o fato de que, para uma mesma concentração de U(IV), quanto maior a formação do clorocomplexo de carga negativa, menor será o coeficiente de difusão para esta espécie e, conseqüentemente, mais lenta será sua adsorção pela resina.

3.3.1.3. Resina 13C

O gráfico de grau de saturação fracional versus tempo da resina 13C, para uma concentração de U(IV) de 0,01 mol/l e concentração de HCl de 2,0 mol/l, a uma temperatura de 80°C, é apresentado na Figura 3.14.

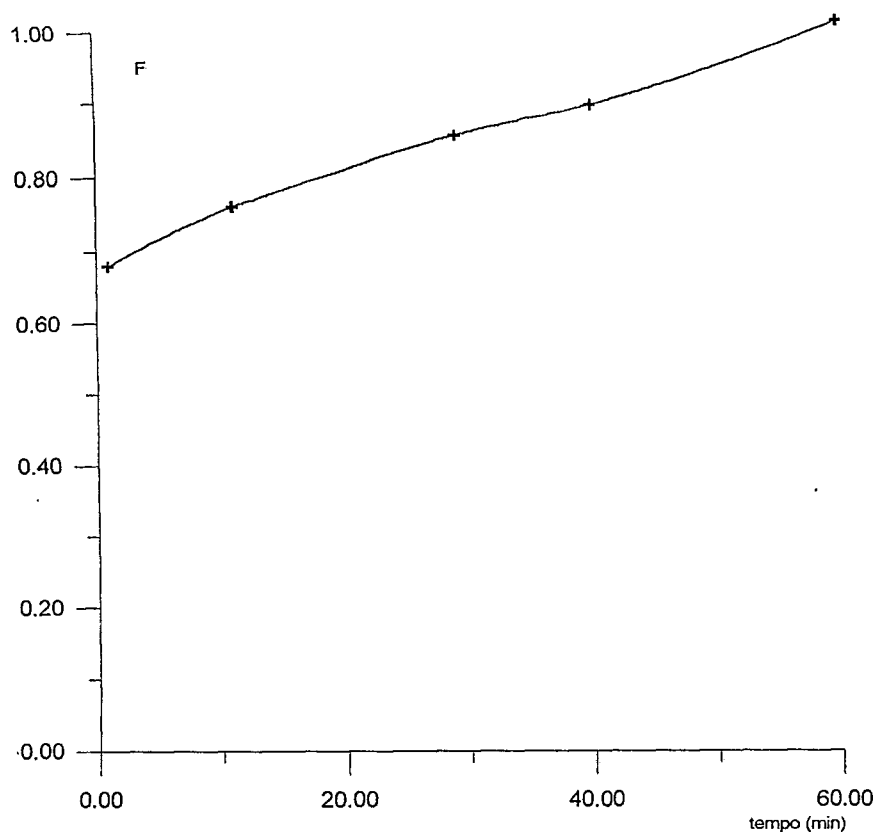


FIGURA 3.14. Cinética de sorção do U(IV) para resina 13C, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.

O gráfico é semelhante ao obtido nas curvas anteriores para a resina 13 B, com uma rápida sorção inicial, seguida de uma etapa bem mais lenta até a saturação final, sugerindo a existência de duas etapas neste processo. A determinação inequívoca da etapa limitante da reação não pode ser obtida, pois tanto a aplicação da equação $-\ln(1-F)$, como da equação $-\ln(1-x^2)$ aos pontos da Figura 3.14, mostram uma relação linear com o tempo, conforme pode ser observado na Figura 3.15.

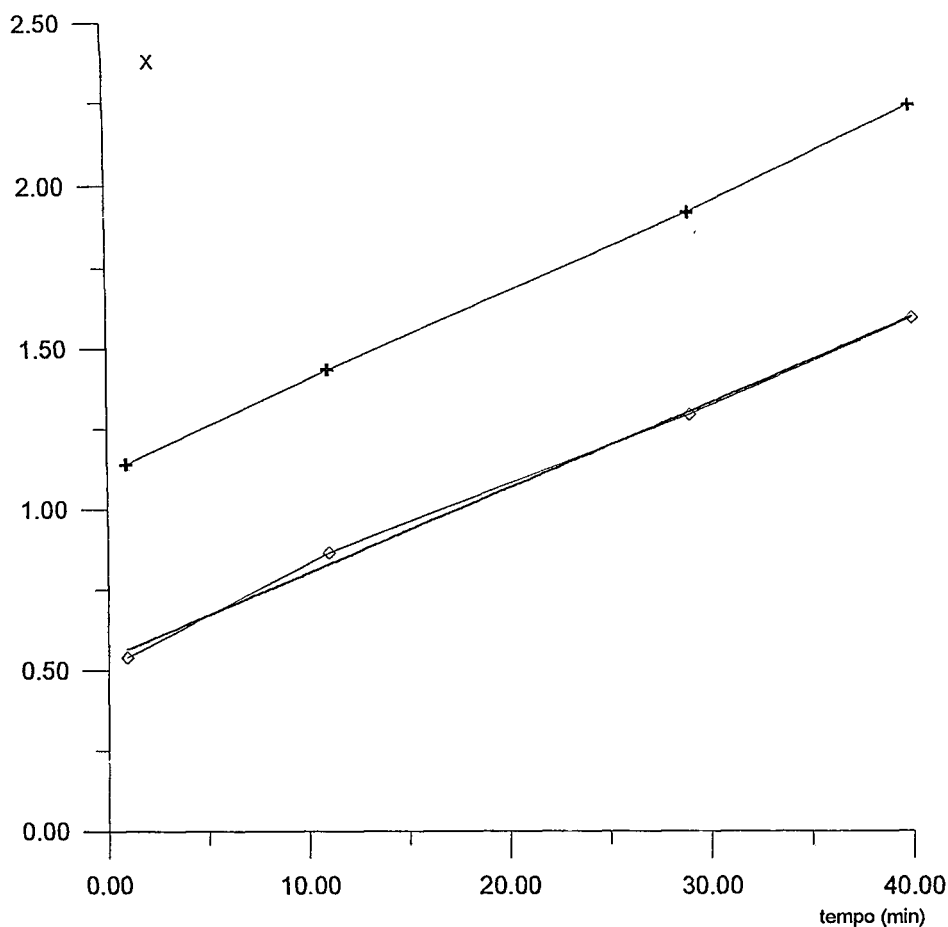


FIGURA 3.15. Gráfico de X versus t, onde X para o símbolo $+$ representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo \diamond representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0,027x + 1,12$, coeficiente de correlação, $R = 0,999$; equação da reta para a função $-\ln(1 - F^2)$: $y = 0,025x + 0,54$, coeficiente de correlação $R = 0,996$.

Podemos observar, pela análise da Figura 3.15, que as retas apresentam valores de coeficientes angulares muito próximos, tornando as duas retas quase paralelas, sugerindo que a etapa determinante do processo de troca iônica nessas condições experimentais é um processo intermediário entre a difusão no filme e a difusão no poro. Por outro lado, ambas apresentam valores mensuráveis de

coeficientes lineares, embora a curva correspondente a função $-\ln(1 - x^2)$ apresente um valor mais baixo, sugerindo que a difusão no filme predomina ligeiramente.

A sorção é bem mais rápida quando a concentração de U(IV) aumenta para 0,1 mol/l e a concentração de ácido é mantida constante em 2,0 mol/l de HCl, como pode ser observado na Figura 3.16. Em 1 minuto, mais de 80% do grau de saturação fracional já havia sido alcançado e, embora a taxa de crescimento diminua a medida que a resina é saturada, a saturação é alcançada num tempo de 30 minutos.

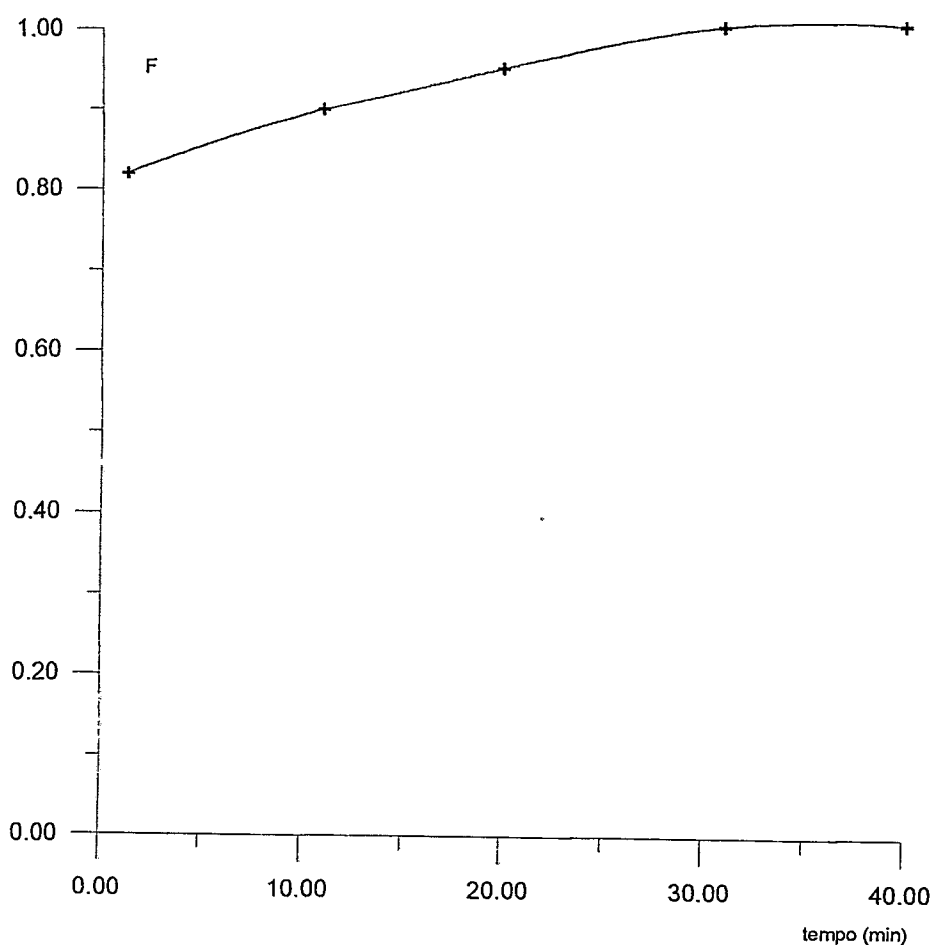


FIGURA 3.16. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13C, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l e concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.

A determinação da etapa determinante da reação para essa condição de trabalho não pode ser obtida pelo emprego das relações $-\ln(1 - F)$ e $-\ln(1 - F^2)$, pois os valores convergem quando F se aproxima de 1 e, em nosso caso, todos os valores de F são superiores a 0,8, levando a obtenção de duas retas que podem ser vistas na Figura 3.17.

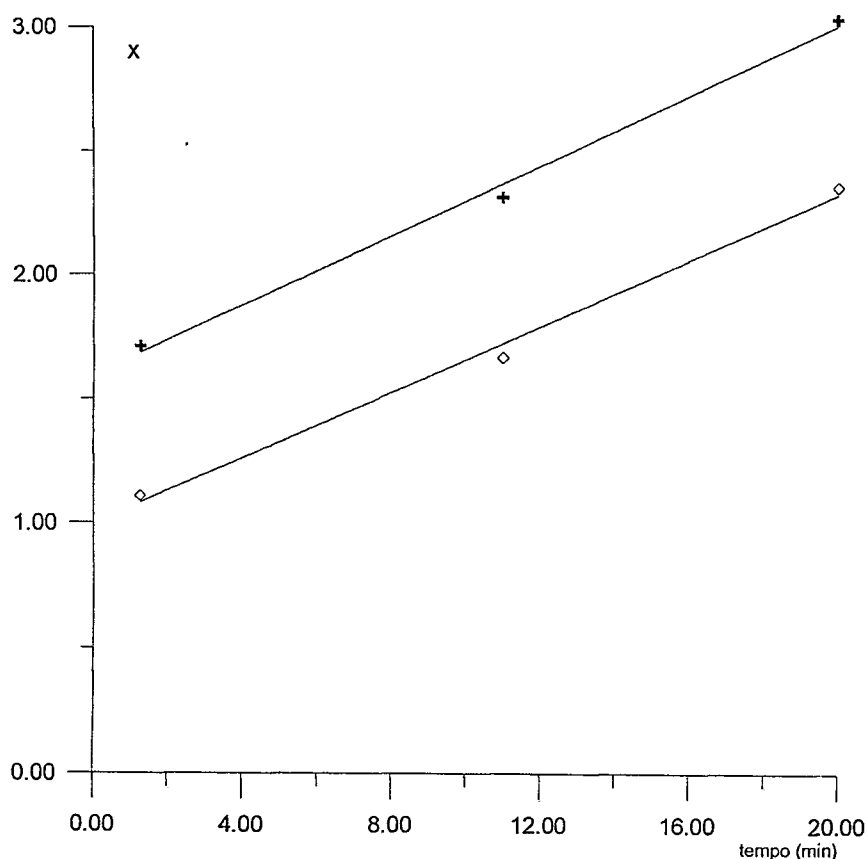


FIGURA 3.17. Gráfico de X versus t , onde X para o símbolo $+$ representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo \diamond representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0,068x + 1,59$, coeficiente de correlação, $R = 0,994$; equação da reta para a função $-\ln(1 - F^2)$: $y = 0,065x + 1,00$, coeficiente de correlação $R = 0,993$.

O gráfico relativo a cinética de sorção, na concentração de $U(IV)$ de 0,01 mol/l e concentração de HCl de 3,5 mol/l, pode ser visto na Figura 3.18. Nesta condição experimental, o processo de sorção é mais lento em comparação com a

mesma concentração de urânio, porém concentração de HCl de 2,0 mol/l, aumentando gradativamente a medida que o tempo de saturação aumenta.

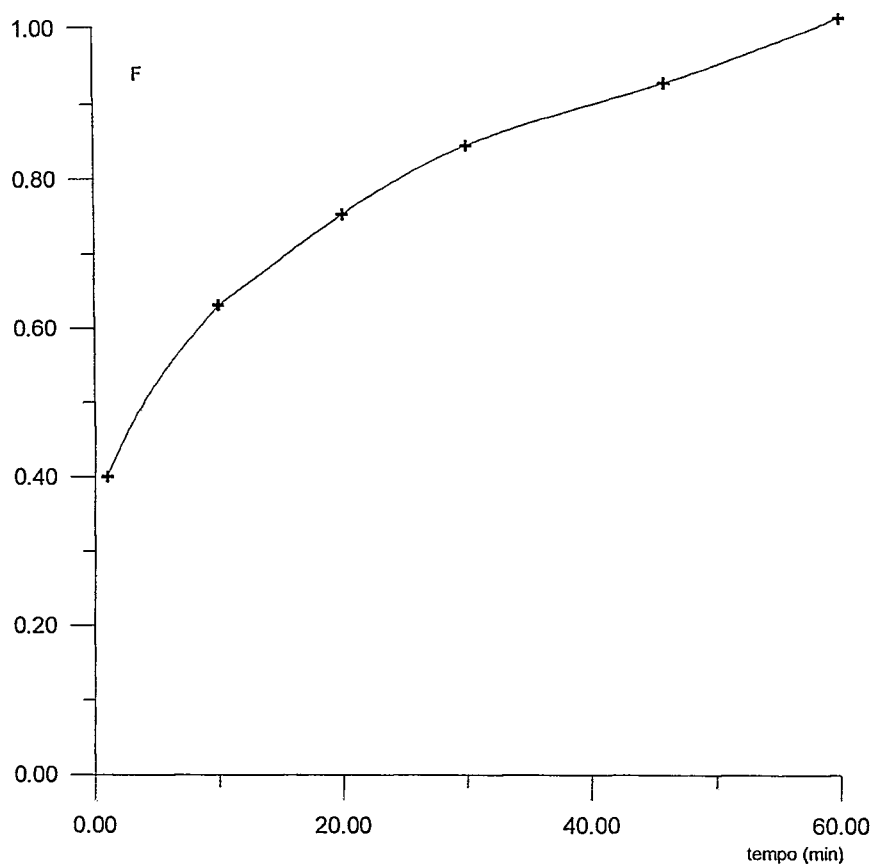


FIGURA 3.18. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13C, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.

A etapa determinante da cinética de troca iônica, obtida através dos dados da Figura 3.18 pode ser visualizada na Figura 3.19. Verifica-se que tanto pela aplicação da relação $-\ln(1 - F)$ como da relação $-\ln(1 - F^2)$, relações lineares são obtidas, muito embora o coeficiente linear da relação $-\ln(1 - F^2)$ seja sensivelmente menor que o coeficiente linear obtido pela aplicação da equação $-\ln(1 - F)$. Novamente, este fato parece indicar que a etapa determinante da reação, para esta condição, é uma etapa intermediária entre a difusão no filme e a difusão na partícula,

provavelmente com um ligeiro predomínio da difusão na partícula como etapa determinante.

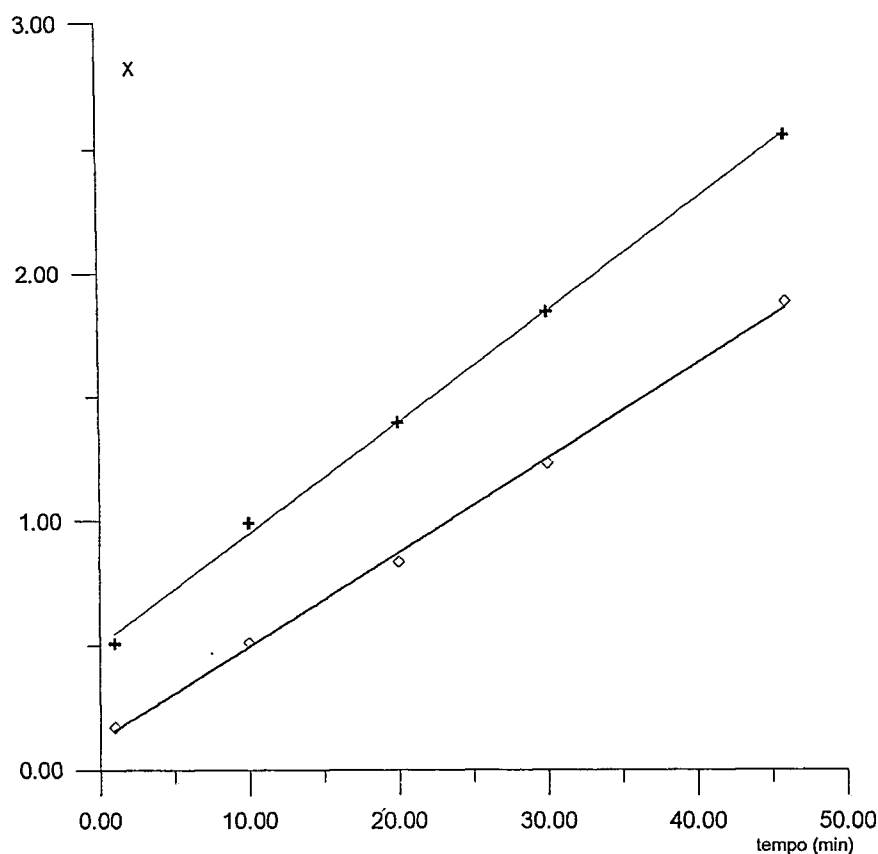


FIGURA 3.19. Gráfico de X versus tempo, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo ◇ representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0.044x + 0,5$, coeficiente de correlação, $R = 0,037x + 0,11$, coeficiente de correlação da reta, $R = 0,998$.

A curva de sorção para uma concentração de 0,1 mol/l em U(IV) e 3,5 mol/l em HCl pode ser visualizada na Figura 3.20. Verifica-se que, nesta condição experimental, a saturação é inicialmente rápida, muito embora a saturação total seja alcançada num tempo longo (cerca de 50 minutos).

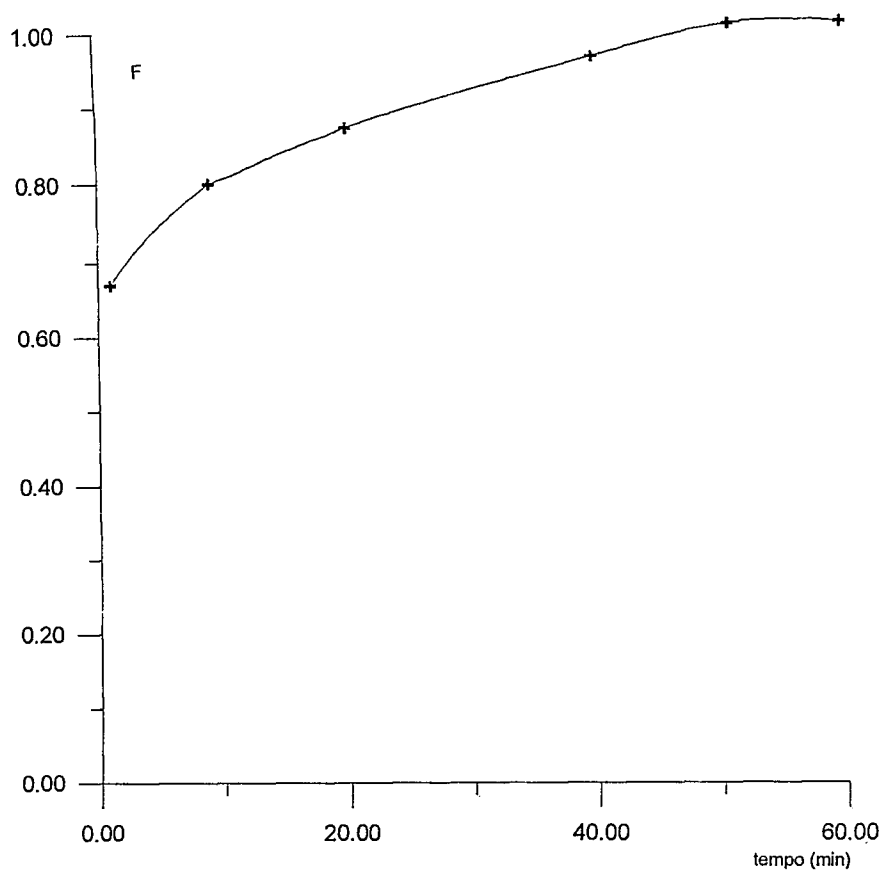


FIGURA 3.20. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13C, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.

A determinação da etapa limitante da reação para esta condição experimental (0,1 mol/l em U(IV) e 3,5 mol/l em HCl) apresenta problemas, pois o emprego das relações $-\ln(1 - F)$ e $-\ln(1 - F^2)$ geram retas, o que torna impossível a determinação correta da etapa determinante, conforme pode ser observado na Figura 3.21. Neste caso, como em alguns outros vistos nesse trabalho, a etapa determinante parece ser uma etapa intermediária entre a difusão no filme e a difusão no interior da partícula, muito embora a relação que sugere a difusão na partícula como etapa determinante ($-\ln(1 - F^2)$), apresente um coeficiente linear da reta com um valor

menor comparada a relação $-\ln(1 - F)$. Novamente, isto parece sugerir uma ligeira predominância do mecanismo de difusão na partícula no processo de adsorção de U(IV) para esta condição experimental.

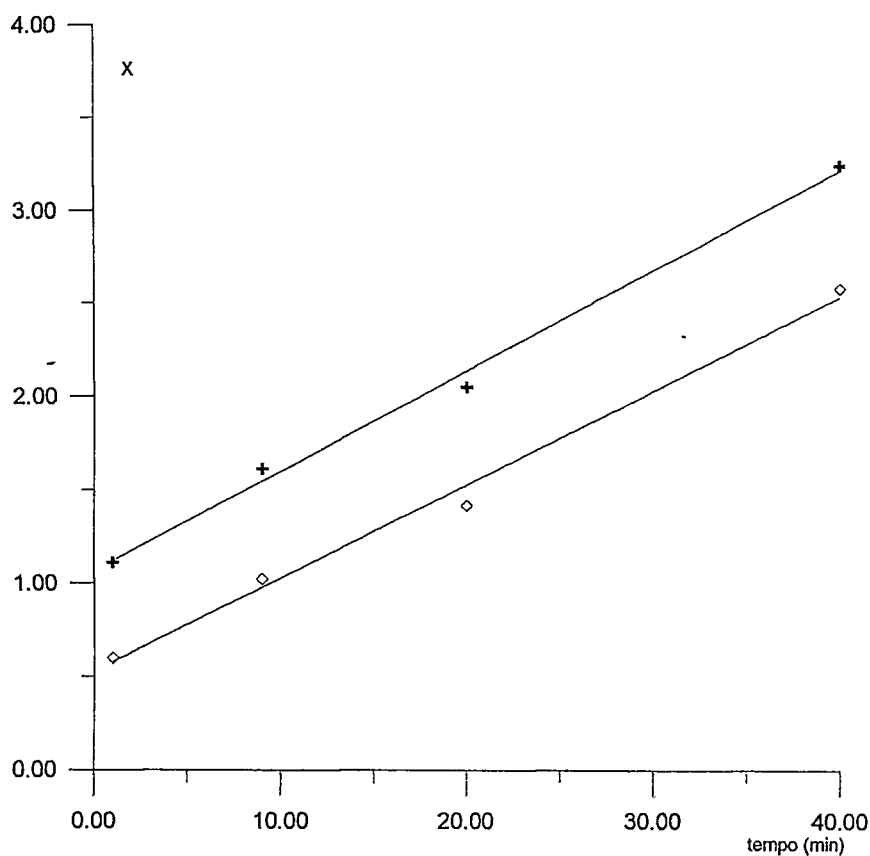


FIGURA 3.21. Gráfico de X versus tempo, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo ◇ representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0,053x + 1,07$, coeficiente de correlação da reta, $R = 0,994$; equação da reta para a função $-\ln(1 - F^2)$: $y = 0,049x + 0,53$, coeficiente de correlação da reta, $R = 0,992$.

3.3.1.4. Influência da concentração de U(IV) e de HCl na cinética de sorção da resina 13C

A influência da concentração de U(IV) na cinética de adsorção para a resina 13C, pode ser analisada através dos gráficos das Figuras 3.22 e 3.23. Pela inspeção da Figura 3.22, podemos observar que, para uma mesma concentração de ácido (no caso, 2,0 mol/l em HCl), um aumento na concentração de U(IV) tem um efeito dramático na velocidade de troca iônica, aumentando, em muito, a velocidade de saturação. Esse efeito, como já vimos, pode ser explicado por um aumento da concentração de urânio na solução externa (e conseqüentemente no poro da resina), o que aumentaria a taxa de adsorção desse elemento, uma vez que essa taxa é função direta da concentração do urânio em solução.

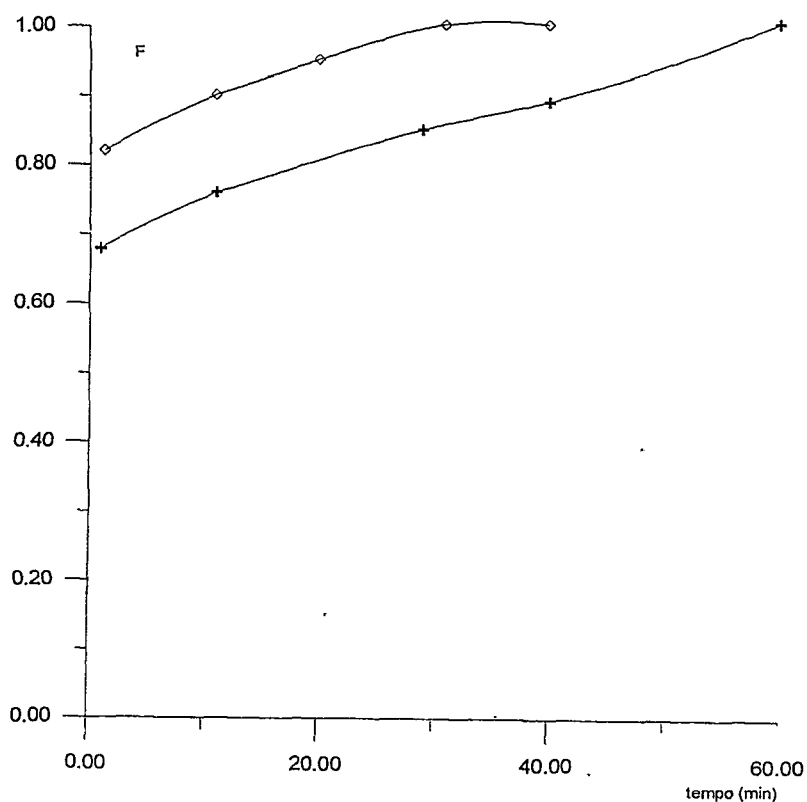


FIGURA 3.22. Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do U(IV), resina 13C, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C. O símbolo + representa os pontos obtidos para uma concentração de 0,01 mol/l em U(IV); o símbolo \diamond representa os pontos obtidos para uma concentração de 0,1 mol/l em U(IV).

A influência da concentração de HCl para uma concentração de U(IV) de 0,01 mol/l é vista na Figura 3.24. Constata-se que um aumento da concentração de ácido tem como efeito direto, uma diminuição na cinética de sorção do U(IV). Esse fato parece sugerir, como já visto anteriormente para a resina 13 B, que um aumento na concentração de HCl mantendo-se constante a concentração de U(IV) gera, possivelmente, uma concentração maior do complexo UCl_5^- que provavelmente possui um coeficiente de difusão menor em relação ao complexo neutro que, em princípio, não interage eletrostaticamente com os grupamentos funcionais.

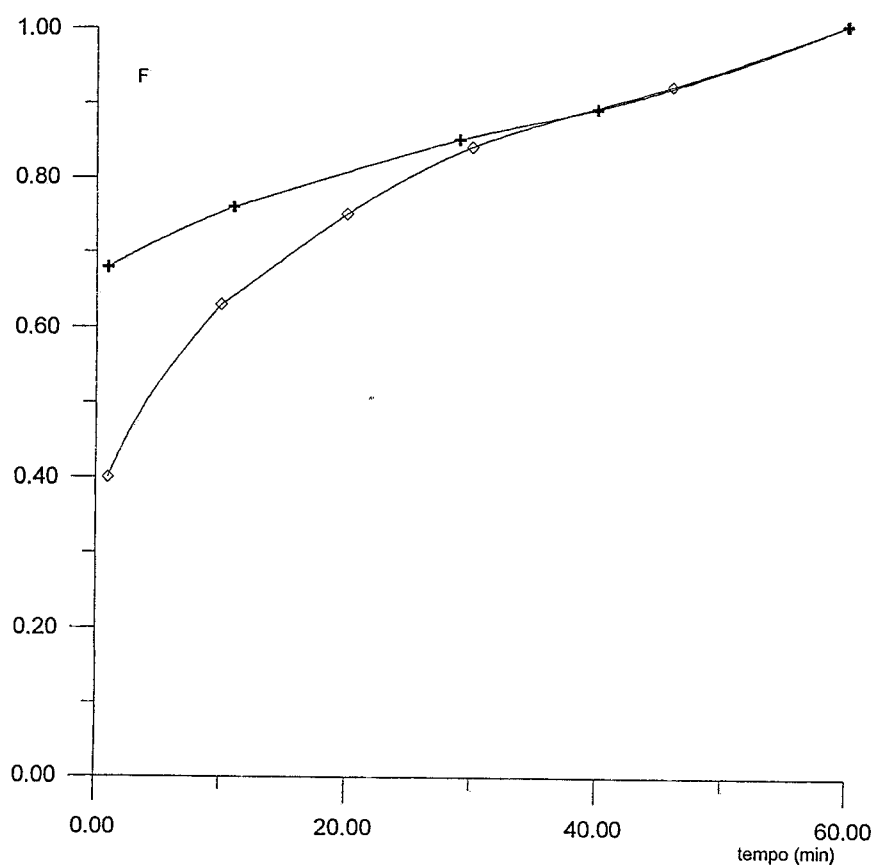


FIGURA 3.24. Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV), concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, temperatura de 80°C. O símbolo '+' representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, e o símbolo '◇' representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 3,5 mol/l.

Comportamento análogo é visto na Figura 3.25, onde pode-se visualizar a influencia da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV), quando a concentração deste aumenta para 0,1 mol/l. Seguindo o mesmo raciocínio usado anteriormente, um aumento na concentração de ácido, mantendo-se a concentração de urânio constante, aumenta a concentração de complexos superiores (provavelmente aumentando a concentração de UCl_5^-), resultando numa cinética mais lenta.

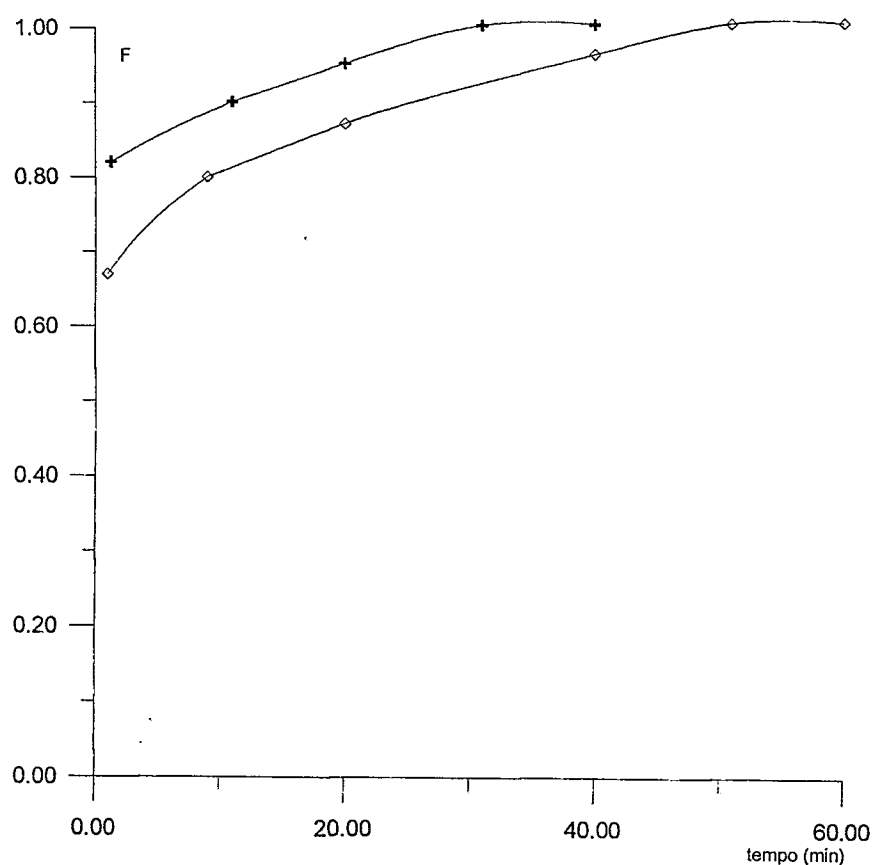


FIGURA 3.25. Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV), concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, temperatura de 80°C. O símbolo + representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, e o símbolo ◇ representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 3,5 mol/l.

Os resultados mostram que, muitas vezes, o modelo escolhido não se mostrou apropriado para discriminar a etapa limitante da reação. É importante

ressaltar que as equações aqui utilizadas são válidas para casos limites: difusão em filme ou difusão na partícula, não distinguindo o caso onde a difusão seria dada por um modelo intermediário. Rigorosamente, não existe um modelo simples que possa ser aplicado a resinas macroporosas, uma vez que sua cinética depende de sua microestrutura. A análise das resinas a base de estireno-divinilbenzeno-2-vinilpiridina, é complicada pelo fato de sua microestrutura não apresentar microesferas⁽⁷⁶⁾. Parece improvável, portanto, que surja um modelo cinético rigoroso que se aplique as resinas macroporosas de maneira geral, pois muitas variáveis estão envolvidas.

3.3.1.5. Comparação entre as resinas macroporosas

Uma vez obtidos os dados cinéticos para as duas resinas macroporosas utilizadas nesse trabalho, torna-se interessante uma comparação da cinética de sorção do U(IV) para ambas, pois elas possuem, como visto no item 3.1 desta Tese, distribuição de diâmetros de poros bem semelhantes, variando apenas a quantidade desses poros e, portanto, a sua porosidade e área específica.

Desse modo, podemos analisar o comportamento das resinas 13B e 13C através das curvas expostas na Figura 3.26, que retratam a cinética dessas resinas quando a concentração de U(IV) é 0,01 mol/l e a concentração de HCl é de 2,0 mol/l. Pelo gráfico podemos observar que a resina 13C apresenta uma velocidade de troca iônica maior que a resina 13B, para essa condição experimental. Em princípio, considerando-se a mesma distribuição de tamanho de poros, podemos afirmar que, quanto mais porosa a resina, maior será o coeficiente de difusão individual das

espécies envolvidas no processo de adsorção e, em consequência, maior a velocidade de troca iônica. Esse efeito é devido principalmente a redução no número e no tamanho dos microgéis presentes na resina, tornando a difusão das espécies envolvidas na troca, mais rápida. Como a resina 13C é mais porosa que a resina 13B, ela deveria apresentar uma velocidade de troca superior a resina 13B, o que é confirmado pelos dados da Figura 3.26.

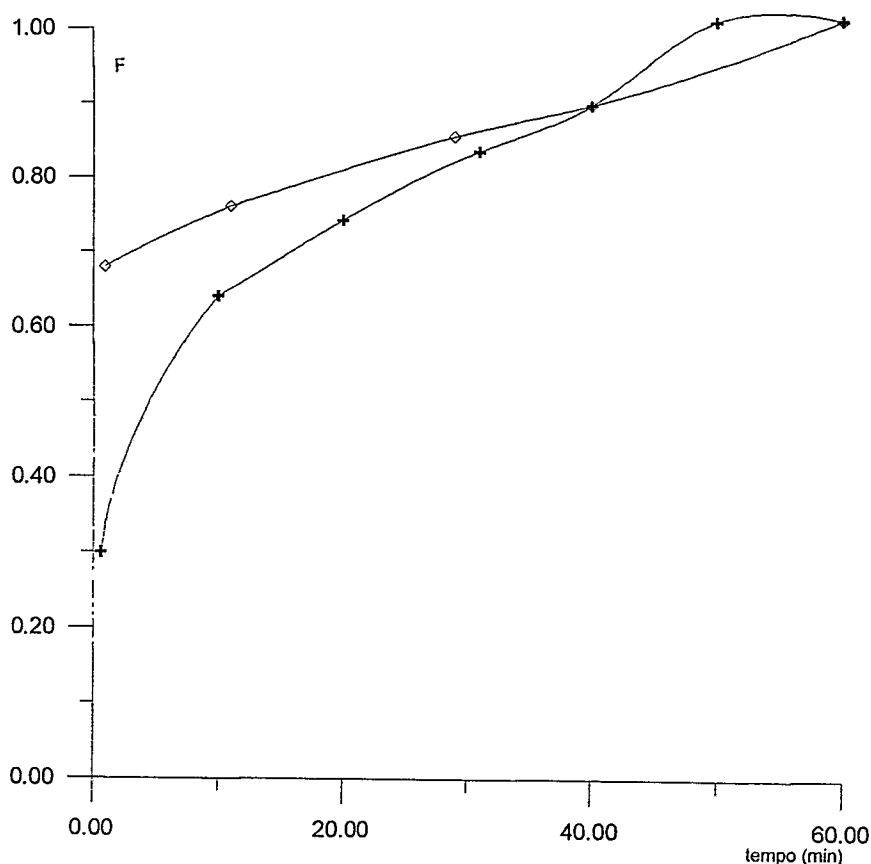


FIGURA 3.26. Comparação da cinética de sorção de U(IV) para as resinas macroporosas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l e temperatura de 80°C. Símbolo + representa os pontos obtidos para a resina 13B e o símbolo ◇ representa os pontos obtidos para a resina 13C.

Outro aspecto interessante a ser analisado é a influência da porosidade na caracterização da etapa determinante da cinética de sorção do íon uranoso. Conforme observado anteriormente neste capítulo, para uma concentração de U(IV) de 0,01 mol/l e concentração de HCl de 2,0 mol/l, a etapa determinante para ambas as resinas é uma etapa intermediária, onde tanto a difusão no filme, como a difusão na partícula, contribuem para a cinética de troca, não havendo uma distinção possível entre os dois processos. Por essa razão, nesse trabalho, não se pode concluir satisfatoriamente qual a etapa determinante.

Para uma condição experimental na qual a concentração de U(IV) é igual a 0,01 mol/l e a concentração de HCl é 3,5 mol/l (Figura 3.27), o comportamento observado é semelhante ao do exposto anteriormente na Figura 3.25. Os argumentos ali expostos se aplicam também a essa condição, pois a resina mais porosa (13C) apresenta uma velocidade de troca maior que resina menos porosa (13B). Como foi explicado anteriormente, uma maior porosidade implica, em princípio, numa menor quantidade de microgéis, tornando a difusão das espécies mais rápida.

Em relação a etapa determinante da cinética de troca, foi mostrado graficamente para a resina 13B (Figura 3.9), que a difusão no filme é a etapa mais lenta do processo de troca iônica. Curiosamente, nas mesmas condições experimentais, um aumento na porosidade da resina (como o que ocorre na resina 13C, que é mais porosa que a 13B), leva a que a etapa determinante da reação seja intermediária entre a etapa da difusão no filme e difusão na partícula. Esse resultado é surpreendente, uma vez que, aumentando-se a porosidade da resina, a difusão do íon no poro torna-se mais rápida e, em consequência a etapa mais lenta deveria ser a difusão no filme, que seria, portanto a etapa determinante. O resultado obtido neste

trabalho parece indicar que uma variação na porosidade da resina acarreta um efeito complexo, possivelmente alterando a estrutura morfológica dos microgéis, com consequências imprevisíveis sobre a cinética.

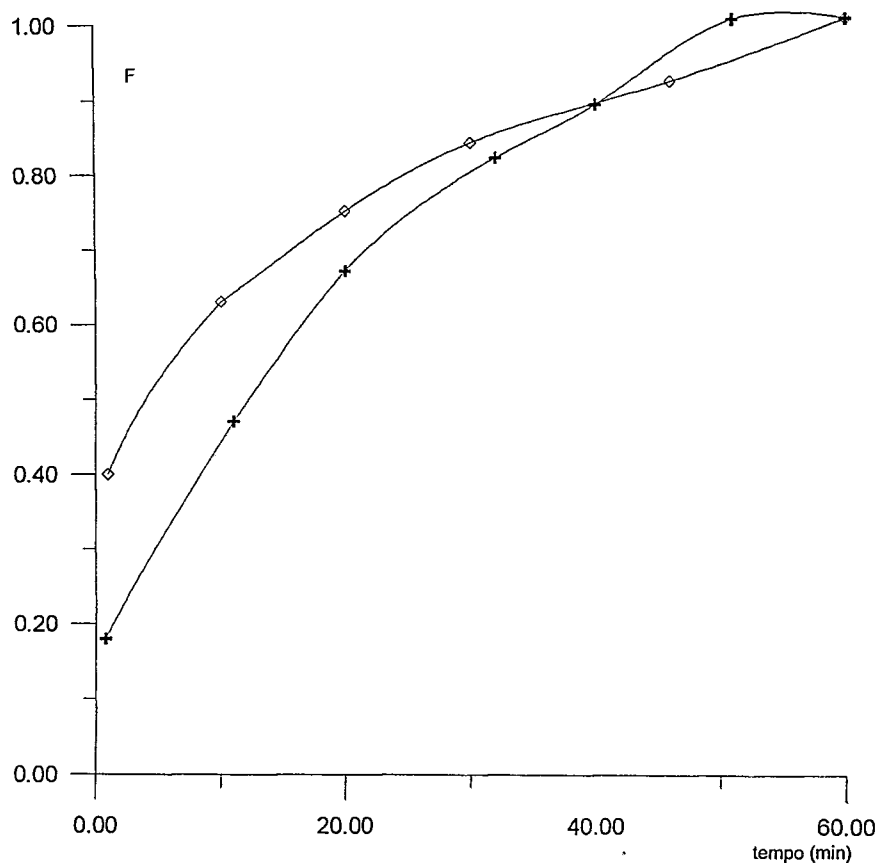


FIGURA 3.27. Comparação da cinética de sorção de U(IV) para as resinas macroporosas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C. Símbolo + representa os pontos obtidos para a resina 13B e o símbolo ◇ representa os pontos obtidos para a resina 13C.

A comparação entre as resinas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l e concentração de HCl igual a 3,5 mol/l pode ser analisada na Figura 3.28. Pela análise das curvas, podemos observar que embora a sorção na

resina 13B seja inicialmente mais rápida que a na resina 13C, os tempos de saturação total praticamente se equivalem.

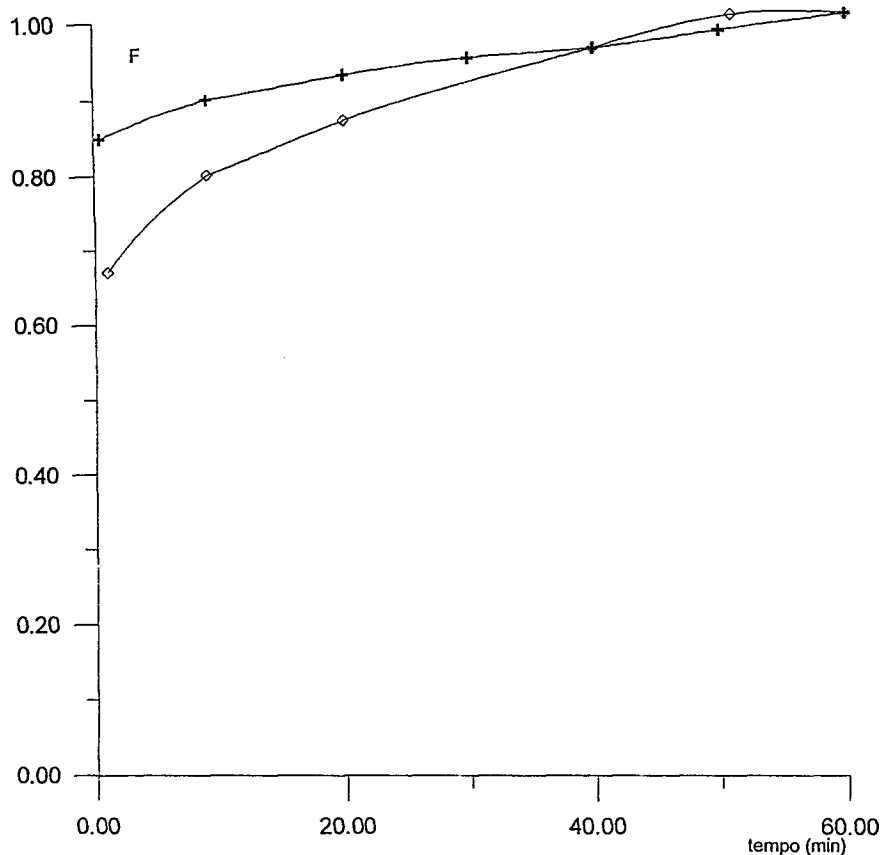


FIGURA 3.28. Comparação da cinética de sorção de U(IV) para as resinas macroporosas 13B e 13C, para uma concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C. Símbolo + representa os pontos obtidos para a resina 13B e o símbolo \diamond representa os pontos obtidos para a resina 13C.

3.3.2. Resina do tipo gel

As equações utilizadas até aqui para a determinação da etapa limitante da reação de troca, foram desenvolvidas para um meio quase homogêneo, como é o caso das resinas do tipo gel. É de se esperar, portanto, que a aplicação dessas equações em

resinas do tipo gel produza um resultado melhor que o encontrado para resinas macroporosas. É importante voltar a lembrar também que essas equações representam casos limites do mecanismo de difusão (difusão no filme ou difusão na partícula), não havendo equações explícitas quando o mecanismo de troca é um mecanismo intermediário entre esses dois extremos.

O gráfico representando a cinética de sorção da resina 13D, para uma concentração de U(IV) de 0,01 mol/l e concentração de HCl de 2,0 mol/l pode ser observado na Figura 3.29.

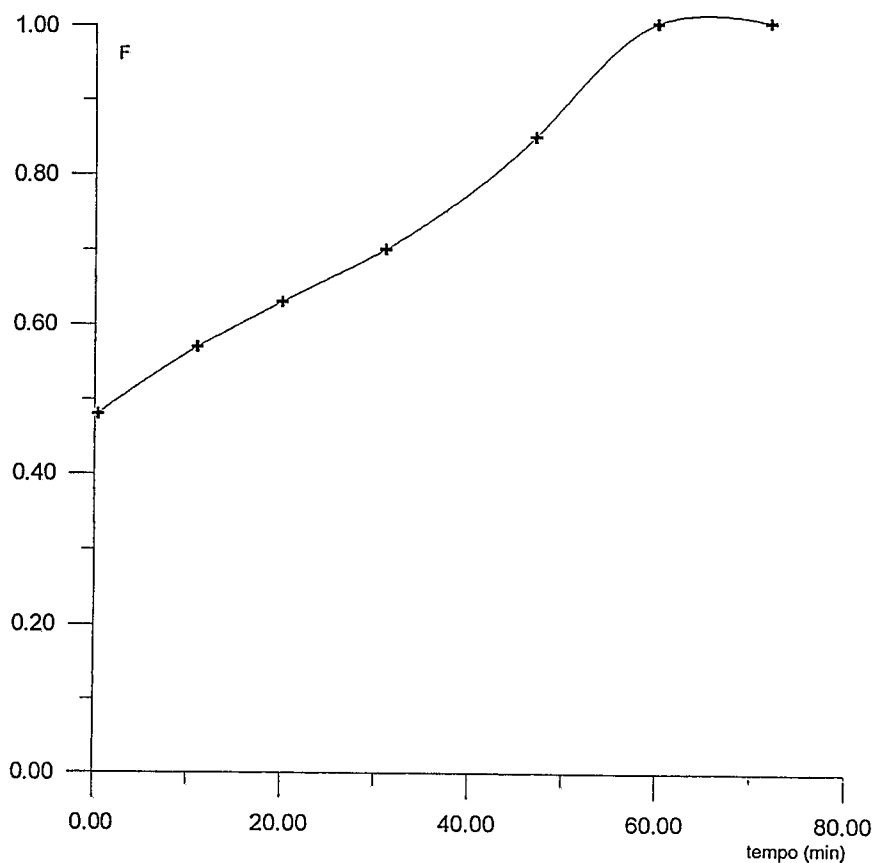


FIGURA 3.29. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.

Constata-se que, para esta condição a cinética de sorção é lenta desde o início do processo; com um tempo de saturação em torno de 60 minutos. A escolha da etapa determinante da reação nestas condições experimentais não foi possível, uma vez que as curvas encontradas não satisfazem a nenhuma das relações utilizadas até aqui, como se pode concluir pela análise da Figura 3.30.

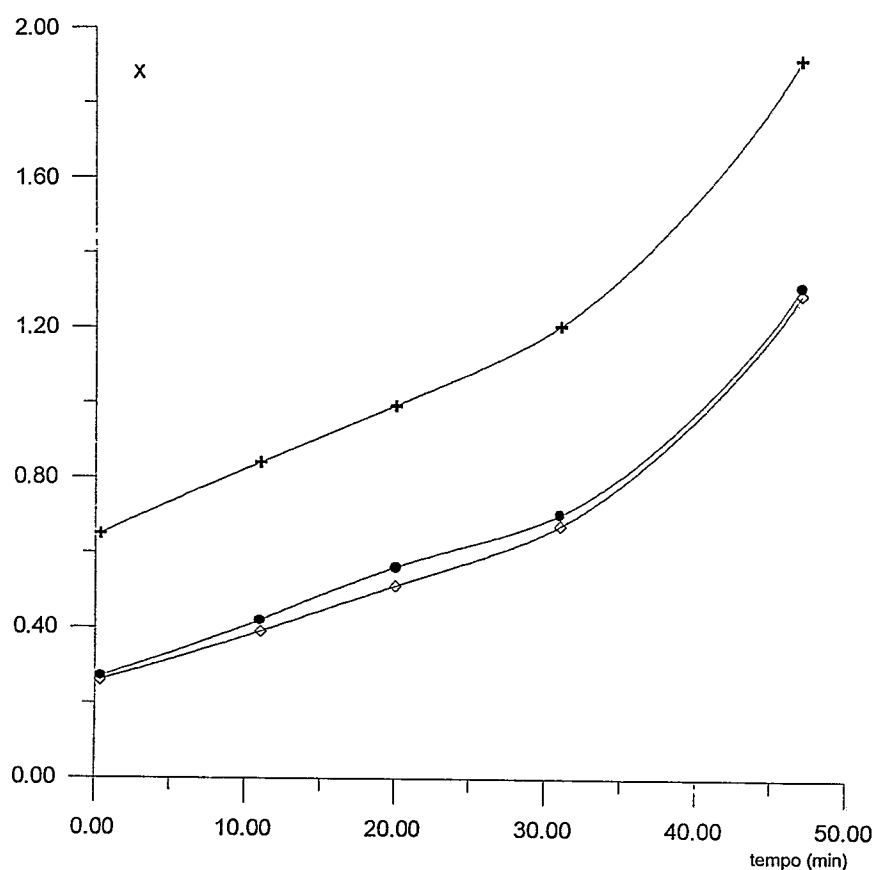


FIGURA 3.30. Gráfico de X versus tempo, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1 - F)$, X para o símbolo \circ representa a função $-\ln(1 - F^2)$, e o símbolo \diamond representa a função Bt.

Neste gráfico foram mostrados também os pontos para a função Bt, obtida conforme o procedimento descrito no item 1.2.1 deste trabalho.

Quando a concentração de U(IV) aumenta para 0,1 mol/l, na mesma concentração de HCl (2,0 mol/l), a cinética de sorção é bem rápida, com um tempo de saturação final em torno de 30 minutos, conforme pode ser observado pela análise da Figura 3.31. Tal comportamento pode ser explicado em termos da diferença de concentração entre a solução e a resina. A determinação da etapa determinante não foi possível pois os valores de F obtidos estão acima de 0,9, tornando impossível a caracterização.

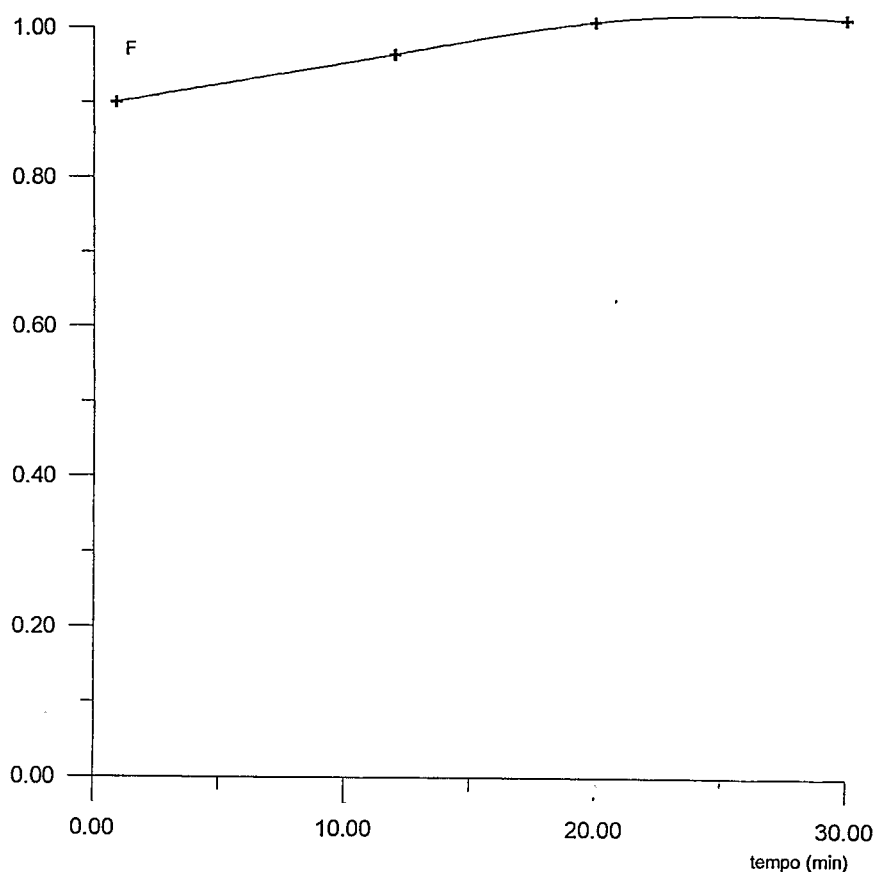


FIGURA 3.31. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C.

O comportamento da cinética de sorção de U(IV) numa concentração de HCl de 3,5 mol/l podem ser analisados nas Figuras 3.32 e 3.34, para os valores de concentração de U(IV) de 0,01 mol/l e 0,1 mol/l, respectivamente.

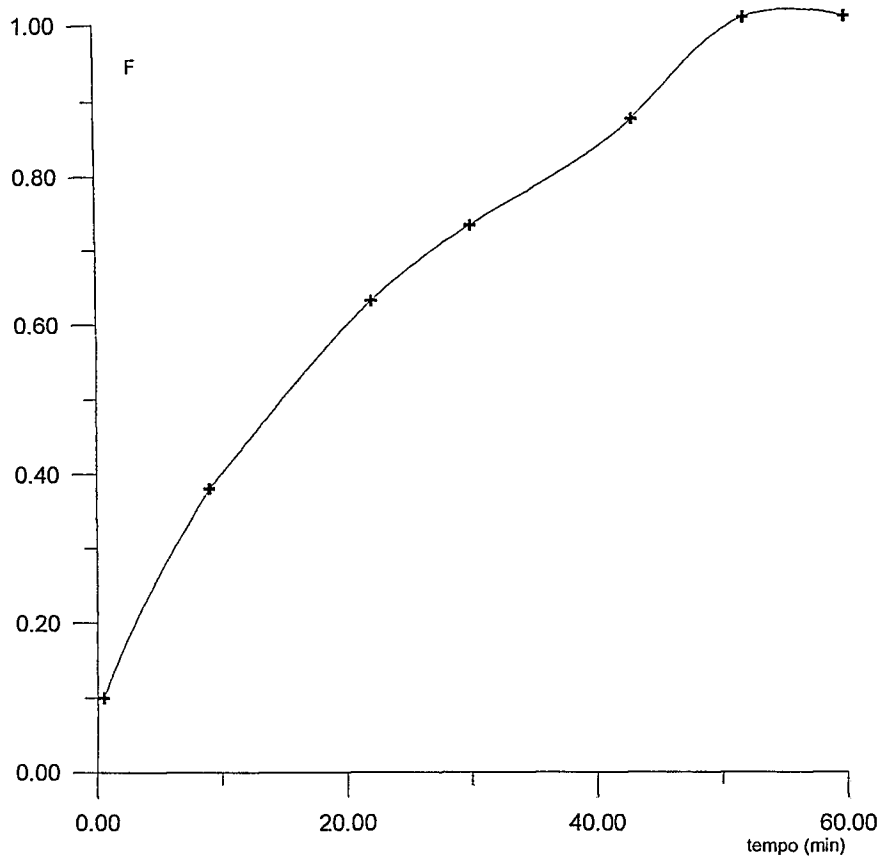


FIGURA 3.32. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.

Observa-se, para um valor de concentração menor de U(IV) (Figura 3.30), que o processo de sorção é gradativo, com um tempo de saturação total de cerca de 50 minutos. A etapa determinante nessa condição experimental parece ser a difusão no filme, conforme pode ser visualizado na Figura 3.33.

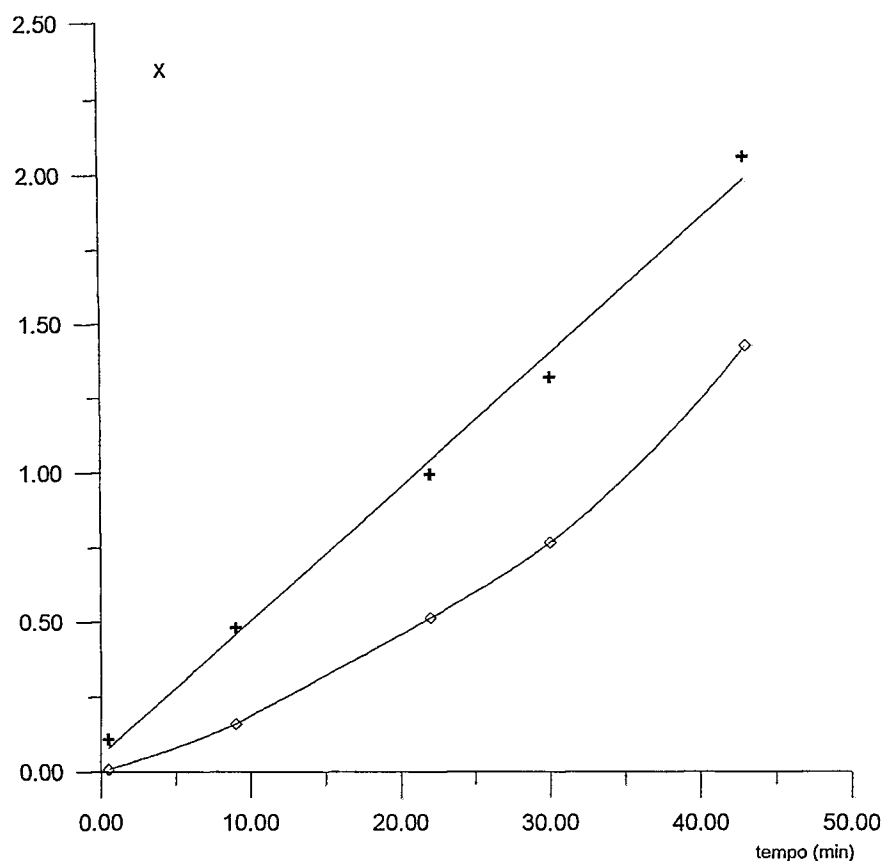


FIGURA 3.33. Gráfico de X versus tempo, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1 - F)$ e X para o símbolo ◇ representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0,044x + 0,05$, coeficiente de correlação da reta, $R = 0,993$.

Quando aumentamos a concentração de U(IV) e mantemos a concentração de ácido constante, o comportamento obtido é diferente do observado na Figura 3.32, quando a concentração de U(IV) é dez vezes menor. Isso pode ser comprovado na Figura 3.34 onde percebe-se uma sorção inicial mais rápida nesta condição experimental, muito embora o tempo de saturação final seja maior (60 minutos).

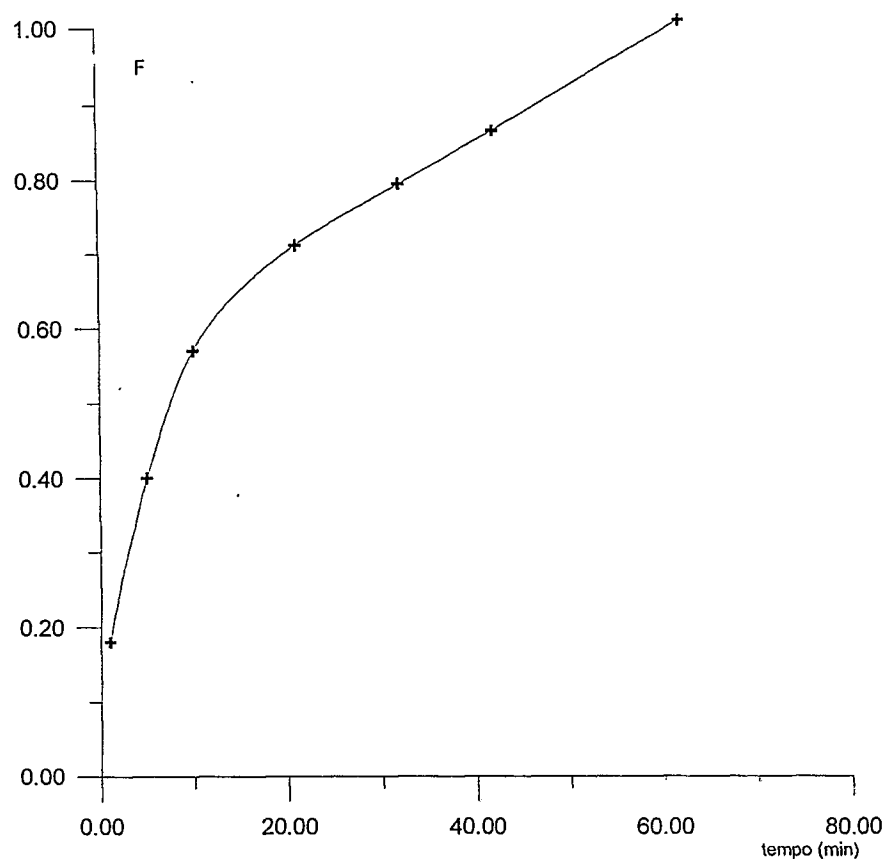


FIGURA 3.34. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C.

Os resultados obtidos na Figura 3.35 sugerem que a etapa determinante é a difusão na partícula. Podemos notar, pela análise dos gráficos apresentados nas Figuras 3.31 e 3.33, que o regime cinético muda quando se aumenta a concentração de U(IV) na solução. Esse comportamento, embora não muito freqüente, pode ocorrer em alguns casos, já tendo sido observado para clorocomplexos de U(VI)⁽²⁹⁾.

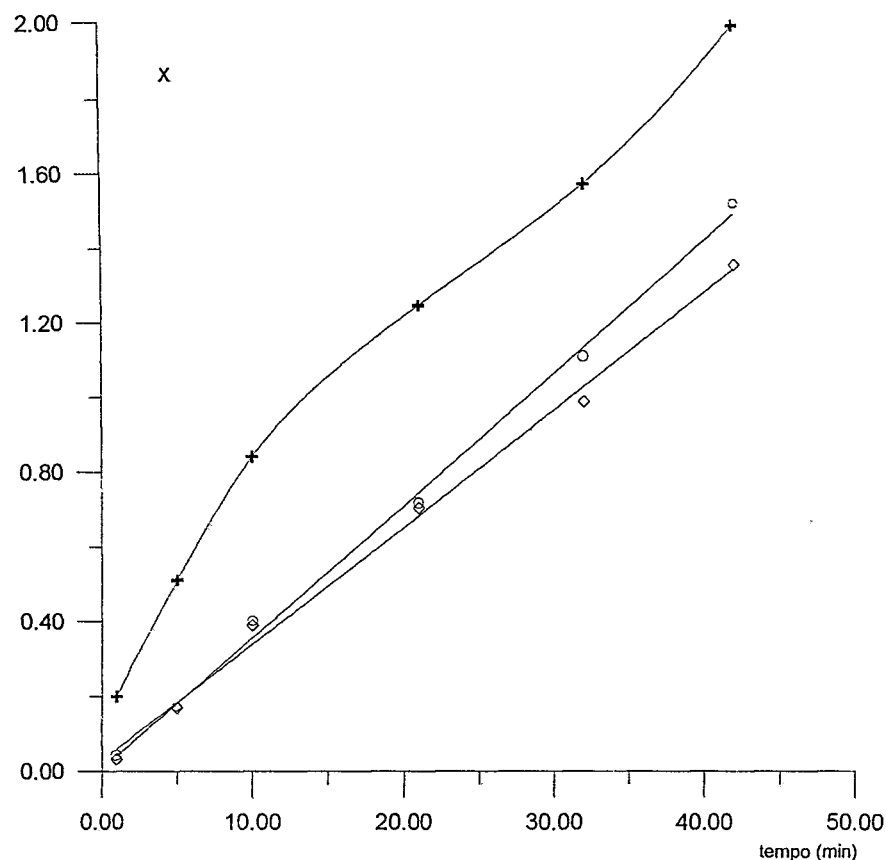


FIGURA 3.35. Gráfico de X versus tempo, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1 - F)$, X para o símbolo ◇ representa a função $-\ln(1 - F^2)$, e o símbolo ○ representa a função Bt. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F^2)$: $y = 0,041x + 0,3$, coeficiente de correlação $R = 0,978$; equação da reta para a função Bt: $y = 0,03x + 0,029$, coeficiente de correlação $R = 0,995$.

No caso da resina 13D, as equações do modelo matemático utilizado parecem descrever corretamente o sistema, como se pode verificar através dos gráficos das Figuras 3.33 e 3.35, onde as curvas geradas foram diferentes na forma, permitindo a determinação da etapa determinante. Com o intuito de verificar o regime difusional em condições de concentração de cloreto mais elevadas, foi

determinada a cinética de sorção do U(IV) numa concentração em HCl de 5,0 mol/l, a uma temperatura de 80°C (Figura 3.36).

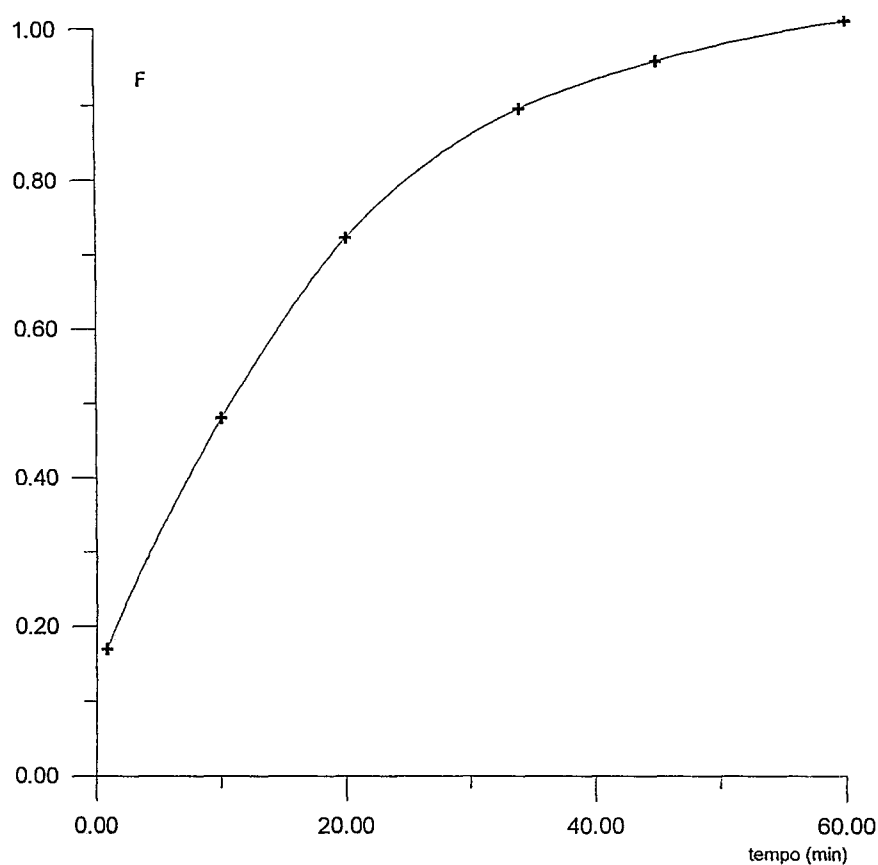


FIGURA 3.36. Cinética de sorção de U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 5,0 mol/l, temperatura de 80°C.

Nessa condição experimental, a sorção é gradativa, ligeiramente mais rápida que a obtida na mesma concentração de U(IV), mas com uma concentração de HCl de 3,5 mol/l, muito embora o tempo de saturação final seja maior (60 minutos). Tal fato pode ser explicado em termos de um aumento da concentração do UCl_5^- , ou da formação de clorocomplexos superiores que, em princípio deveriam ter um coeficiente de difusão menor.

A análise da etapa determinante para esta condição pode ser observada na

Figura 3.37.

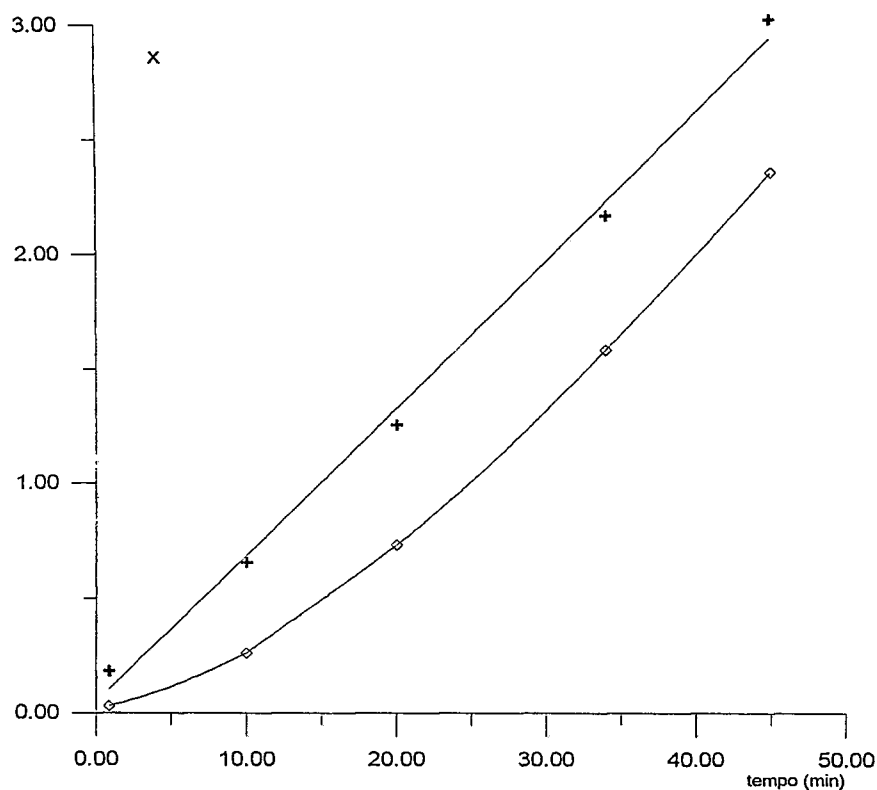


FIGURA 3.37. Gráfico de X versus tempo, onde X para o símbolo + representa a função $-\ln(1 - F)$, X para o símbolo ◇ representa a função $-\ln(1 - F^2)$. Equação da reta para a função $-\ln(1 - F)$: $y = 0,063x + 0,048$, coeficiente de correlação $R = 0,996$.

O resultado obtido sugere que a etapa limitante da reação de troca iônica é a difusão no filme; o mesmo resultado obtido para essa concentração de U(IV) quando a concentração de HCl é 3,5 mol/l.

3.3.2.1. Influência da concentração de U(IV) e HCl na cinética de sorção da resina 13D

A influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção de U(IV) pode ser observada nas Figuras 3.38 e 3.39. Verifica-se que a velocidade de sorção aumenta com um aumento da concentração de U(IV) em solução. Esse fenômeno em princípio não pode ser explicado por um aumento da concentração de urânio nos poros, uma vez que as resinas do tipo gel não apresentam macroporos. A explicação nesse caso parece estar relacionada com uma diminuição da quantidade de água no interior da resina com um aumento na concentração de eletrólito na solução. Com a diminuição da quantidade de água na resina, os coeficientes de difusão dos íons na resina tem tendência a diminuir^(34b).

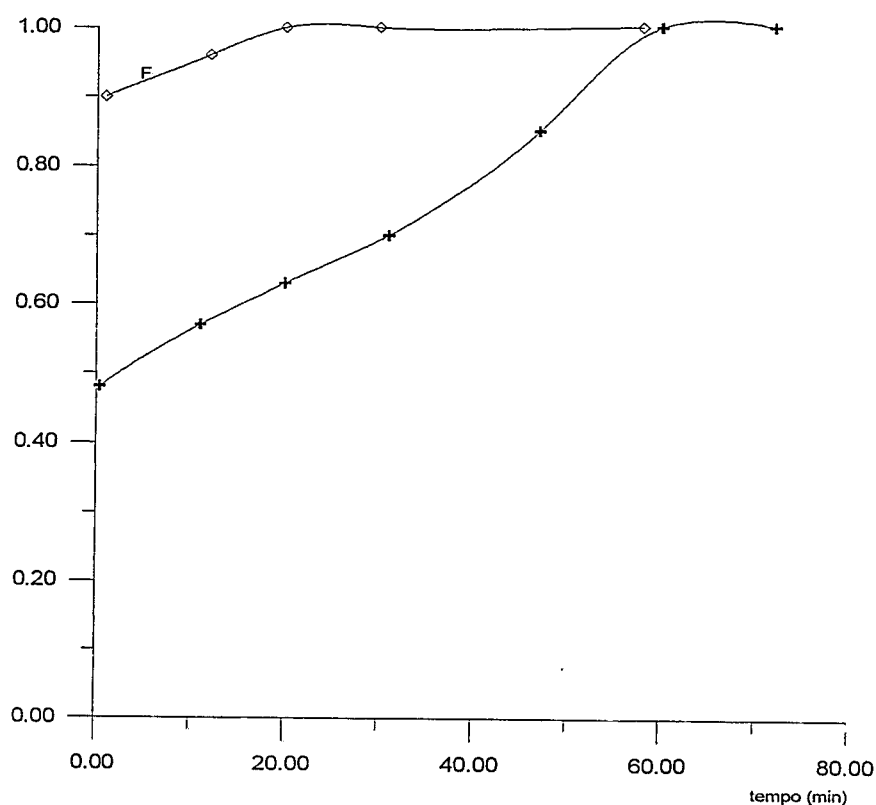


FIGURA 3.38. Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do U(IV), resina 13D, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, temperatura de 80°C. O símbolo +

representa os pontos obtidos para uma concentração de 0,01 mol/l em U(IV); o símbolo \diamond representa os pontos obtidos para uma concentração de 0,1 mol/l em U(IV).

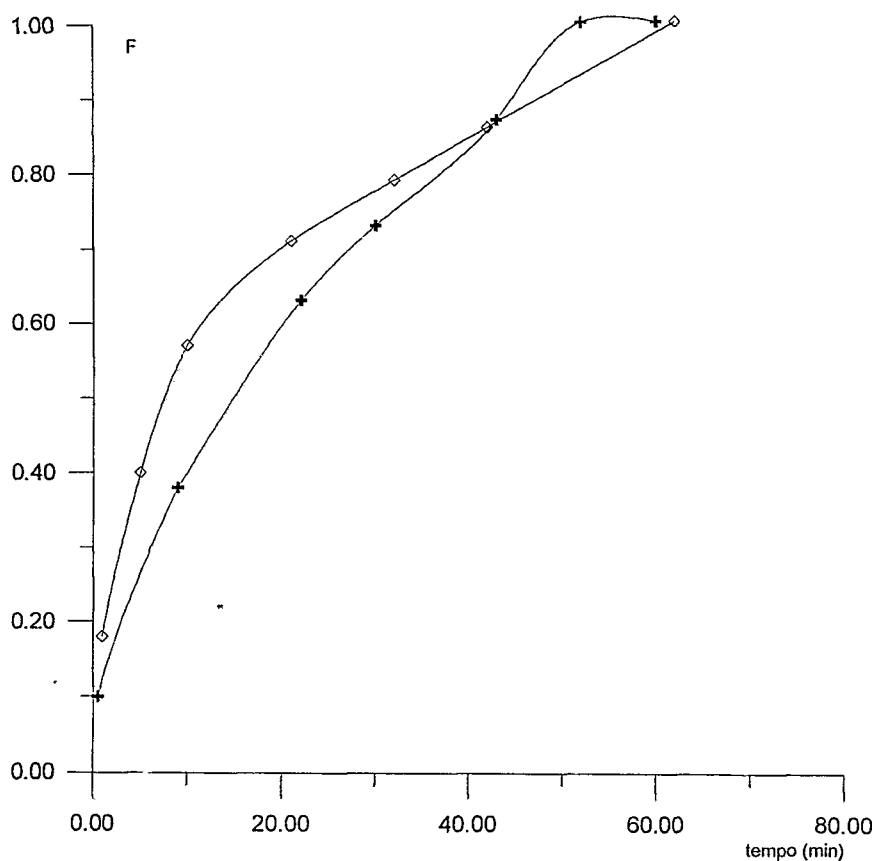


FIGURA 3.39. Influência da concentração de U(IV) na cinética de sorção do U(IV), resina 13D, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l, temperatura de 80°C. O símbolo $+$ representa os pontos obtidos para uma concentração de 0,01 mol/l em U(IV); o símbolo \diamond representa os pontos obtidos para uma concentração de 0,1 mol/l em U(IV).

A influência da acidez na cinética de sorção pode ser visualizada nas Figuras 3.40 e 3.41. Podemos notar, na Figura 3.40 que, embora as curvas se

interceptem e, inicialmente a cinética de sorção seja rápida para uma concentração de HCl de 5,0 mol/l, a tendência geral (cinética mais lenta quanto maior a concentração de ácido, mantendo-se constante a concentração de urânio) encontrada nos outros sistemas estudados nesta Tese permanece. Embora seja difícil avaliar o sistema quando a concentração de cloreto é alta (5,0 mol/l), nessa condição, como citado anteriormente, além de um aumento na concentração de UCl_5^- existe a possibilidade de formação de novos clorocomplexos de urânio IV com carga negativa, com influência direta na cinética.

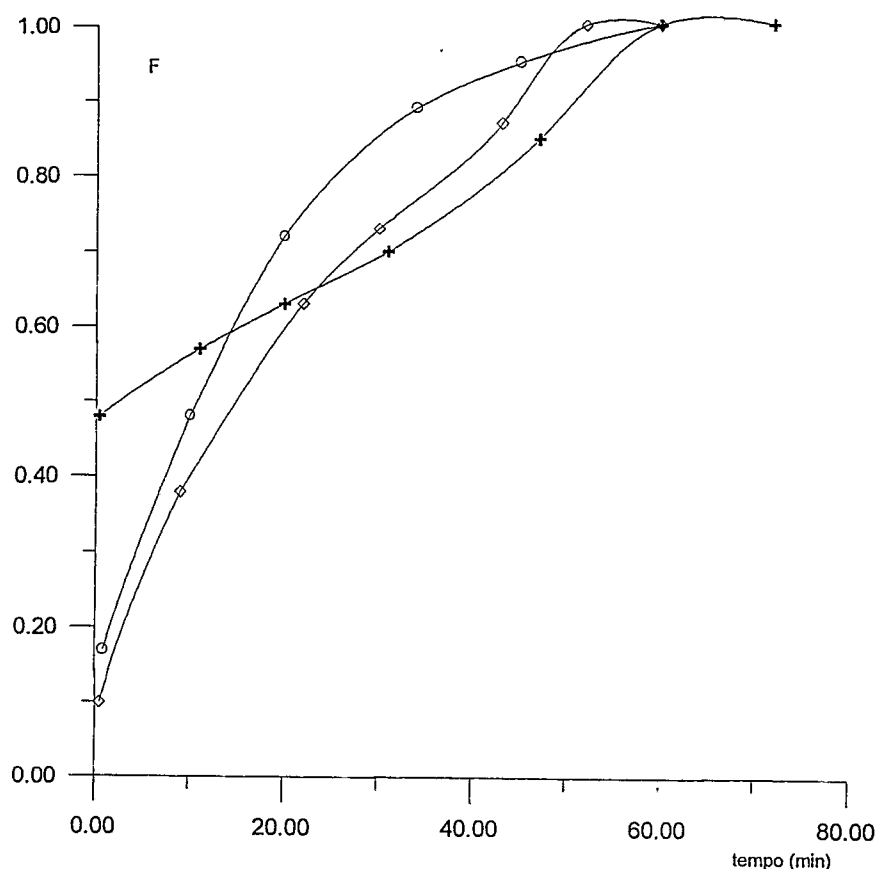


FIGURA 3.40. Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, temperatura de 80°C.

O símbolo + representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, o símbolo ◇ representa os dados obtidos para uma concentração de HCl

igual a 3,5 mol/l, e o símbolo \diamond representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 5,0 mol/l.

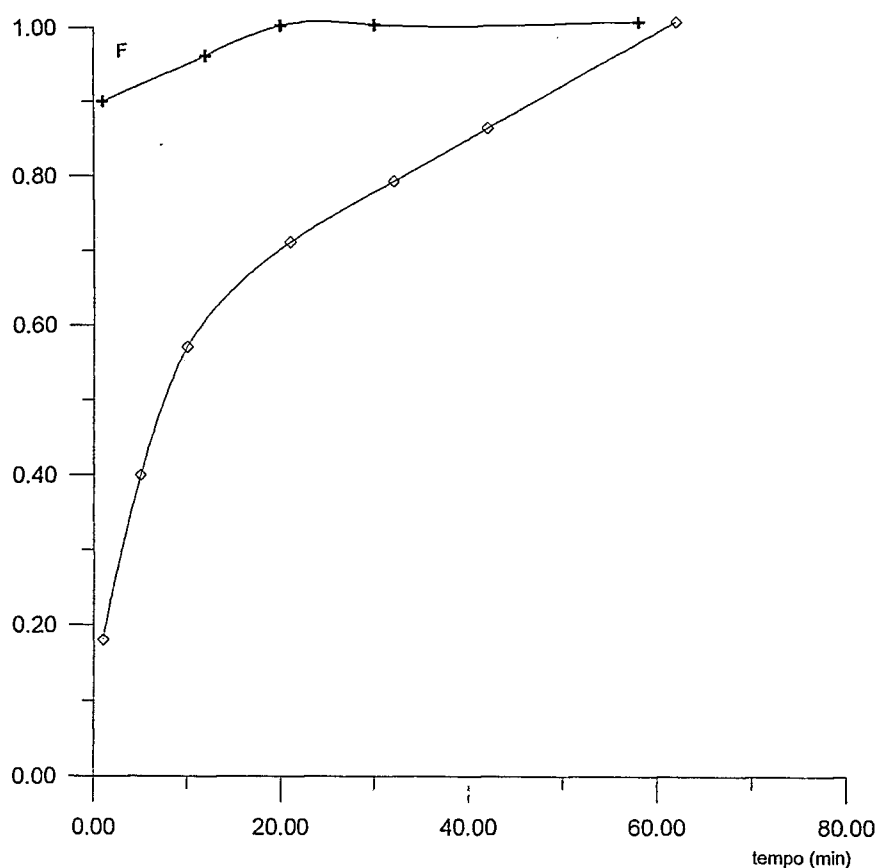


FIGURA 3.41. Influência da concentração de HCl na cinética de sorção do U(IV) para a resina 13D, concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, temperatura de 80°C. O símbolo $+$ representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 2,0 mol/l, e o símbolo \diamond representa os dados obtidos para uma concentração de HCl igual a 3,5 mol/l.

Quando a concentração de U(IV) é de 0,1 mol/l e a concentração de ácido aumenta existe a tendência, como se observa na Figura 3.41, do tempo de saturação

aumentar ligeiramente. Essa tendência, como observado anteriormente, foi confirmada na maioria dos casos estudados até aqui.

3.3.2.2. Comparação das resinas macroporosas e gel

O efeito dos poros nas resinas pode ser estudado comparando-se resinas macroporosas com resinas microporosas ou geis. Normalmente, a velocidade de difusão dos íons nos microgeis é menor que nos poros da resina (supondo um diâmetro de poro bem maior que o diâmetro do íon ou molécula)⁽⁴²⁾. Por essa razão, deveríamos esperar que, se as pérolas de uma resina tiverem aproximadamente o mesmo diâmetro de partícula, uma resina macroporosa irá atingir a saturação mais rápido que uma resina do tipo gel, nas mesmas condições experimentais.

Neste trabalho foi constatado que as resinas caracterizadas como macroporosas apresentaram uma cinética de sorção ligeiramente superior na maioria das condições experimentais estudadas. Tal fato pode ser observado através das Figuras 3.42, 3.43 e 3.44.

As curvas apresentadas na Figura 3.42 referem-se a comparação entre as resinas 13B, 13C (macroporosas) e 13D (gel), quando a concentração de U(IV) é de 0,01 mol/l e a concentração de HCl é de 2,0 mol/l.

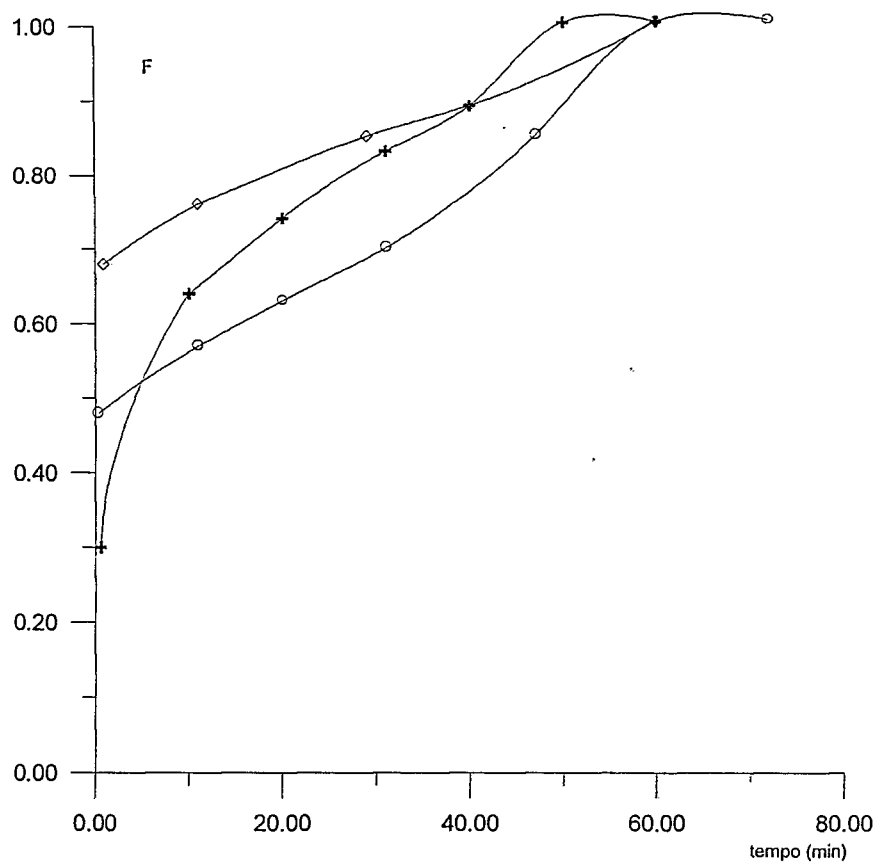


FIGURA 3.42. Comparação da cinética de sorção de U(IV) entre as resinas macroporosas 13B e 13C e a resina gel 13D, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 2,0 mol/l e temperatura de 80°C.

Símbolo + representa os pontos obtidos para a resina 13B, o símbolo ◇ representa os pontos obtidos para a resina 13C, e o símbolo ○ representa os pontos obtidos para a resina 13D.

Nesta condição experimental a resina 13B apresenta o menor tempo de saturação entre as três resinas estudadas. A resina gel (13D), embora possua uma

cinética relativamente lenta no início do processo de saturação, possui um tempo de saturação final praticamente igual ao de uma resina macroporosa (13C).

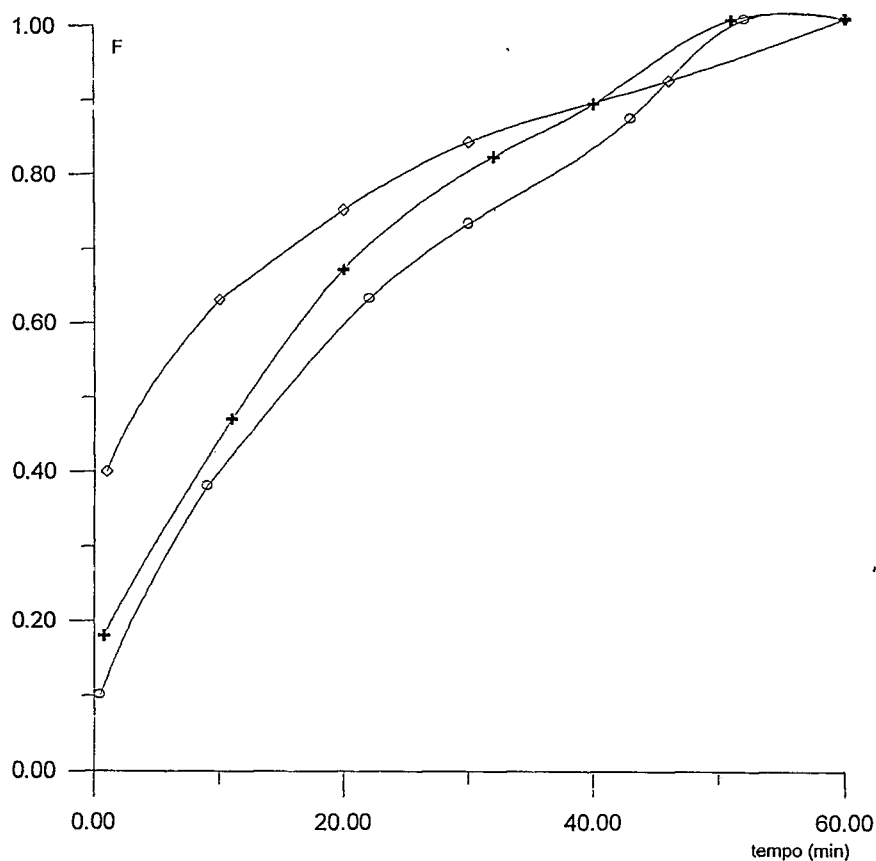


FIGURA 3.43. Comparação da cinética de sorção de U(IV) entre as resinas macroporosas 13B e 13C e a resina gel 13D, para uma concentração de U(IV) igual a 0,01 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C.

Símbolo + representa os pontos obtidos para a resina 13B, o símbolo ◇ representa os pontos obtidos para a resina 13C, e o símbolo ○ representa os pontos obtidos para a resina 13D.

Fato semelhante ocorre quando a concentração de U(IV) é mantida constante no valor de 0,01 mol/l e a concentração de HCl é igual a 3,5 mol/l. Neste

caso, muito embora a resina gel possua, inicialmente, a cinética mais lenta entre as três resinas, seu tempo de saturação total é comparável ao de uma resina macroporosa (13B), conforme pode ser observado na Figura 3.43.

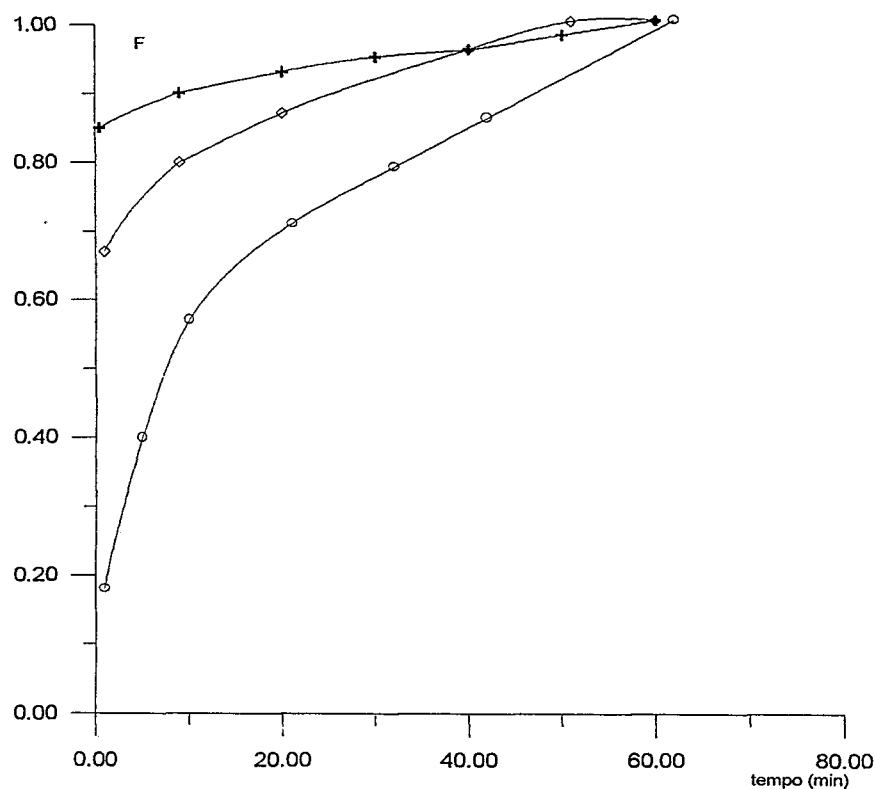


FIGURA 3.44. Comparação da cinética de sorção de U(IV) entre as resinas macroporosas 13B e 13C e a resina gel 13D, para uma concentração de U(IV) igual a 0,1 mol/l, concentração de HCl igual a 3,5 mol/l e temperatura de 80°C.

Símbolo + representa os pontos obtidos para a resina 13B, o símbolo ◇ representa os pontos obtidos para a resina 13C, e o símbolo ○ representa os pontos obtidos para a resina 13D.

Quando a concentração de U(IV) aumenta para 0,1 mol/l (mantendo a mesma concentração de HCl), as curvas de cinética de sorção das resinas macroporosas e gel se mostram mais separadas, apresentando um comportamento

mais distinto. Pela análise da Figura 3.44 podemos observar que a cinética de sorção do U(IV) pelas resinas macroporosas nesta condição experimental é mais rápida que a da resina gel. Esse comportamento é ainda mais evidente ao compararmos os tempos de saturação final das resinas: as resinas macroporosas, além de saturarem num tempo menor, apresentam praticamente o mesmo tempo de saturação.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos parecem sugerir que:

- 1) a sorção do U(IV) é pequena nas concentrações de HCl de 1,0, 2,0 e 3,5 mol/l e na temperatura de 80°C, os valores dos coeficientes de distribuição são menores que 1 indicando que a maior parte do U(IV) está em solução e não na resina;
- 2) as isotermas de sorção em todas as resinas apresentam uma relação linear na faixa de concentração de U(IV) e HCl estudadas
- 3) nestas condições, os principais complexos sorvidos são o UCl_5^- e o UCl_4 ;
- 4) com o modelo matemático empregado não é possível determinar, em muitos casos, a etapa determinante da cinética;
- 5) o desempenho das resinas macroporosas estudadas não foi muito superior ao da resina gel em termos de cinética de sorção.

As sugestões para estudo, relacionadas ao processo de enriquecimento isotópico através da cromatografia de oxi-redução, são:

- 1) comparar resinas macroporosas com outras faixas de diâmetro de poros;
- 2) levantar as isotermas de sorção para concentrações de HCl maiores que 3,5 mol/l, determinando também o coeficiente de seletividade do par U(IV)/U (VI);
- 3) estudar novas condições operacionais para eliminar a difusão no filme como etapa determinante.

BIBLIOGRAFIA

1. **GORSHKOV, V.; MURIAEV, D.; WARSHAWSKY, A.**; Solvent Extraction and Ion Exchange, 16, 1, 1-73; **1998.**
2. **BOYDELL, D. W.**; Proc. Natl. Meeting S. African Int. Chem., 3E/1; **1980.**
3. **CHIA, D. E. ; COOPER, W. C.**; Hidrometallurgy, 16, 1-9; **1996.**
4. **BENEDICT, M.; PIGFORD, T. H.; LEVI, H. W.**; Nuclear Chemical Engineering, Capítulo 12, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Co; **1981.**
5. **GLASSTONE, S.; SESONSKE**; A Nuclear Reactor Engineering, pág. 483, 3rd Edition, Van Nostrand Reinhold Co; **1981.**
6. Demande de Brevet d'Invention n° 6703986; **1976.**
7. **CHOPIN, G. R.**; Radiochimica Acta, 32, 43-51; **1983.**
8. **MIYAKE, T.; TAKEDA, K.; ONITSUKA, H.; WATANABE, T.**; Nuclear Technology, 73, 16-22; **1986.**
9. **WOODWARD, R. W.**; USAEC Report Y-185, Oak Ridge, Tennessee; **1948.**
10. **HUTCHINSON, C. A.**; USAEC Report TID-5224; **1952.**
11. **SPEDDING, F. H., POWELL, J. E.**; USAEC Report ISC-45, Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee; **1954.**
12. Report of Uranium Isotope Separation Review, Ad-hoc Comitee, ORO 694; **1972.**
13. **KING, E. L.**; USAEC Report MDDC-813; **1947.**
14. **BETTS, R. E.**; Canadian Journal of Chemistry, 26, 702-713; **1948.**
15. **RONA, E.**; J. Am. Chem. Soc., 26, 702-709; **1948.**
16. **AMIS, E. S.; INDELLI, A.**; J. Am. Chem. Soc., 81, 4180-4188; **1959.**

17. **MASTERS, B. J.; SCHWARTZ, L. L.**; J. Am. Chem. Soc., 83, 2620-2628;
(1961.)
18. **GRINDBERG, A. A.; BYKHOVSKY, D. N.**; Radio Khimya, 4, 234-240; (1962.)
19. **PECKETT, J. W.**; Radiochimica Acta, 22, 106-112; (1975.)
20. **TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; KAKIHANA, H.**; J. Inorg. Nucl. Chem.,
30, 2501-2508; (1968.)
21. **SHIMOKAWA, J.; NISHIO, G.; KOBAYASHI, F.**; Proc. Intern. Conf. Mass
Spectrometry, pág. 397, Kyoto, Tokyo University Press; (1970.)
22. Australian Patent n° 14218/76; (1976.)
23. **SEKO, M.; TAKEDA, K.; ONITSUKA, H.**; J. Nucl. Sci. Techn., 27, 11, 983-
995; (1990.)
24. Australian Patent n° 14220/76; (1976.)
25. **FUJI, Y.; FUKUDA, J.; KAKIHANA, H.**; J. Nucl. Sci. Technol., 15, 10, 745-
752; (1978.)
26. **FUJINE, S.; NARUSE, Y.; SHIBA, K.**; Nuclear Technology, 62, 317-321;
(1983.)
27. **FUJI, Y.; OKAMOTO, M.; KADOTANI, H.; KAKIHANA, H.**; Nuclear
Technology, 86, 282-287; (1989.)
28. **SEKO, M.**; Basic U-235 enrichment by Asahi Chemical Enrichment Process,
International Symposium on Isotope Separation and Chemical Exchange
Uranium Enrichment, Tokyo Institute Technology, Nov.; (1990.)
29. **FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E.; EKSTROM, A.; FARDY, J. J.;
FARRAR, Y. J.**; J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1961-1966; (1975.)
30. **STAMBERG, K.; CABICAR, J.; HAVLICEK, L.**; J. Chrom., 201, 113-120;
(1980.)

49. LIBERTI, L.; MADI, I.; PASSINO, R. E WALIS, L.; Journal of Chromatography, 201, 43-50; (1980.)
50. NATIV, M.; GOLDSTEIN, S.; SCHMUCKER, G.; J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1951-1956; (1975.)
51. BHANDARI, M. V.; JUVEKAR, V. A.; PATWARDHAN, S. R.; Separation Science and Technology, 27 (8&9), 1043-1064; (1992.)
52. KATAOKA, T.; YOSHIDA, H. E OZASA, Y.; Chemical Engineering Science, 26, 1305-1318; (1971.)
53. RUCKENSTEIN, E.; VAIDYANATHAN, A. S., YOUNGQUIST, G. R.; Chem. Eng. Sci., 26, 1305-1318; (1971.)
54. YOSHIDA, H.; KATAOKA, T.; IKEDA, S.; Canadian Journal of Chemistry, 63, 422-429; (1985.)
55. RYAN, R. L. E WHELLWRIGHT, E.; J. Ind. Eng. Chem., 51, 60-65; (1959.)
56. Australian Patent n° 60944/73.
57. ALLEN, T.; Particle Size Measurement, pág. 652 (Capítulo 19), 4th Edition, Chapman and Hall; (1990.)
58. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc., 60, 309-315; (1938.)
59. TOMPKINS, E. R.; J. Chem. Education, 26, 32-38; (1949.)
60. PONTA, A.; CELUSARI, A.; Isotopenpraxis, 13, 214-217; (1977.)
61. FUKUDA, J.; FUJI, Y.; OKAMOTO, M. Z.; Naturforsch, 38^a, 1072-1077; (1983.)
62. CAREY, G. H.; MARTEW, A. E.; J. Am. Chem. Soc., 90, 1, 32-36; (1968.)
63. RYZHINSKII, M. V. E VITINSKII, M. YU.; Sov. Radiochem., 26, 6, 742-748; (1987.)

64. **ABBASI, W. A.; STREAT, M.;** Separation Science and Technology, 29(9), 1217-1230; **1994**
65. Australian Patent n° 25593/77; **1977.**
66. **KRAUS, K. A. E NELSON, F.;** Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, 113-125; **1956.**
67. "Structure et stabilité des complexes aqueux de uranium IV en milieux aqueux", Rapport CEA- R 4984, França; **1971.**
68. **JONES, A. D. E CHOPPIN, G. R.;** Actinides Review, 1, 311-318; **1969.**
69. **FOLCHER, G.; LAMBARD, J.; KIENER, C. E RIGNY, P.;** Journal de Chimie Physique, 75, n° 9, 875-879; **1978.**
70. **GONDA, K. E SATOH, H.;** J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2997-3000; **1971.**
71. **BARROS, M. P.;** Tese de Mestrado, IME; **1996.**
72. **MIYAKE, T.; TAKEDA, K.; IMAMURA, K.; OBANAWA, H.;** Nuclear Technology, 64, 237-242; **1984.**
73. **LI, P.; SENGUPTA, A.;** Reactive and Functional Polymers, 44, 273-287; **2000.**
74. **STREAT, M.;** Reactive Polymers, 2, 79-84; **1984.**
75. **LIBERTI, L.; PETRUZZELLI, D.;** Reactive Polymers, 5, 37-41; **1987**
76. **LUZ, C. T. L.;** Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas da UFRJ; **1995.**